DIE NATURWISSENSCHAFTEN

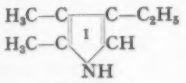
17. Jahrgang | 2. August 1929 | Heft 31

Synthese des Hämins[1].

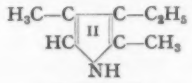
Von H. FISCHER, München.

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule.)

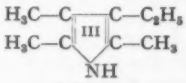
Der rote Blutfarbstoff, Hämoglobin genannt, ist für das Leben der Tiere, insbesondere der Säugetiere, unentbehrlich; er besorgt den Sauerstofftransport nach den Geweben. Das Hämoglobin ist eine zusammengesetzte Verbindung, die zu 4% aus einem Farbstoffanteil, zu 96% aus einem farblosen Eiweißkörper besteht[2]. TEICHMANN hat zuerst in mikroskopischer Reaktion die Abscheidung der eisenhaltigen Farbstoffkomponente in krystallisiertem Zustand, Hämin genannt, durchgeführt, eine Reaktion, die dann später zur Gewinnung des Hämins in großem und größtem Maßstab ausgebaut wurde. Auch MÖRNER hat eine Methode für die Gewinnung des Farbstoffs ausgearbeitet. Während die Hämoglobine in der Tierwelt verschieden sind, ist das Hämin immer dasselbe[3].



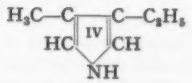
Hämopyrrol



Kryptopyrrol

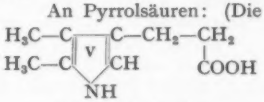


Phyllopyrrol

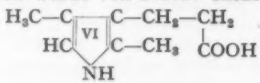


Opsopyrrol

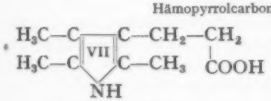
An Pyrrolsäuren: (Die Säurefraktion wurde von PILOTY entdeckt).



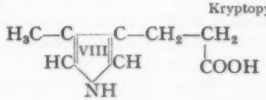
Hämopyrrolcarbonsäure



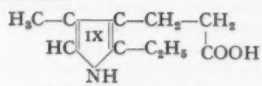
Kryptopyrrolcarbonsäure



Phyllopyrrolcarbonsäure



Opsopyrrolcarbonsäure



Xanthopyrrolcarbonsäure

Auch in der Hefe ist es enthalten und spielt hier nach den Untersuchungen von WARBURG bei den Oxydationsprozessen eine Rolle.

Die Konstitutionsaufklärung des Hämins hat naturgemäß die Chemiker schon lange beschäftigt. Allgemein gibt es für solche Probleme zwei verschiedene Wege: zunächst der analytische Abbau, sodann die Synthese. Der analytische Abbau bezweckt eine Aufteilung des Moleküls, um aus der Art der Spaltprodukte Anhaltspunkte für die Zusammensetzung zu finden. In dieser Richtung beschäftigten sich in erfolgreichen Untersuchungen NENCKI, KÜSTER, PILOTY, WILLSTÄTTER, H. FISCHER und ihre Schüler.

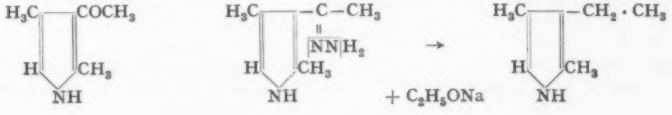
Drei Abbaumethoden sind besonders fruchtbar:

1. die Oxydation nach KÜSTER,
2. Die Reduktion mit Eisessigjodwasserstoff nach NENCKI und
3. die alkylierende Spaltung (mit RÖSE).

Bei der Reduktion mit Eisessigjodwasserstoff erhält man ein Gemisch von Basen und Säuren, an Pyrrolbasen folgende:

Wie man sieht, sind die β-Stellen der Pyrrolkerne jeweils mit einer Methylgruppe, auf der anderen Seite mit einem Äthyl- bzw. einem Propionsäurerest substituiert. Die α-Stellen sind entweder frei oder mit Methylgruppen besetzt. Nur die Xanthopyrrolcarbonsäure PILOTYS, von der später die Rede sein wird, trägt in der α-Stelle eine Äthylgruppe.

Die Konstitution aller dieser Bausteine ist durch Synthese bewiesen. Kryptopyrrol wurde aus 2, 4-Dimethyl-3-acetylpyrrol von KNORR und HESS durch Reduktion mit Hilfe von Hydrazin und Natriumäthylat gewonnen und damit die Konstitution II sichergestellt. Folgendes Schema kennzeichnet diese Synthese:

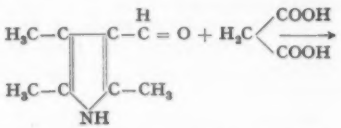


[1] Auf Wunsch des Herausgebers gebe ich eine kurze Übersicht; die ausführliche Veröffentlichung ist in Liebigs Annalen, in denen auch die älteren Arbeiten zu finden sind, erschienen: Bd. 468, 98 (1929).

[2] Näheres über Hämoglobin s. J. BARCROFT, Die Atmungsfunktion des Blutes. Berlin: Julius Springer 1929.

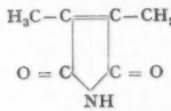
[3] Allerdings fehlt ein exakter Beweis hierfür; eine Revision dieser Untersuchungen ist nötig.

Die Aufklärung der Konstitution der übrigen basischen Pyrrole und ebenso der Säure VII gelang durch Arbeiten mit BARTHOLOMÄUS. Wir fanden, daß man in den Pyrrolkern Alkylgruppen einführen kann durch Erhitzen mit Natrium- oder Kaliummethylat und insbesondere das Phyllopyrrol und die Phyllopyrrolcarbonsäure sind so synthetisch leicht zugänglich. Hämopyrrol wurde dann durch PILOTY und BLÖMER analog dem KNORR-HESSschen Verfahren synthetisiert. Die Synthese der sauren Spaltprodukte gelang durch neuere Arbeiten. Mit ZERWECK wurde gefunden, daß der Aldehydrest in die alkylierten Pyrrole nach der GATTERMANNschen Blausäuresynthese leicht einführbar ist und mit NENITZESCU wurden dann die Kondensationsbedingungen des Trimethylpyrrolaldehyds mit Malonsäure gefunden, die unter Kohlensäureabspaltung zur Acrylsäure führten, die dann durch Reduktion die Phyllopyrrolcarbonsäure ergab:

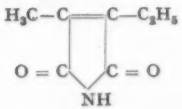


Analog wurde die Krypto- und Xanthopyrrolcarbonsäure aufgebaut. Für die Erzeugung des Methylrestes erwies sich die Einführung und Reduktion der Aldehydgruppe mit Hydrazin und Äthylat als präparativ sehr brauchbar. Des weiteren wurden Verfahren ausgearbeitet zur Überführung der Methyl- in Aldehyd- bzw. Carboxylgruppe, und da letztere leicht abspaltbar ist, war auf diesem Wege auch eine Entmethylierung möglich. Opsopyrrol IV und Opsopyrrolcarbonsäure VIII sind auf diesem Wege am besten erhältlich (mit STURM, FRIEDRICH, LAMATSCH). Heute sind die Bausteine des Blutfarbstoffs in beliebiger Menge synthetisch zugänglich und hierdurch waren die Möglichkeiten gegeben, die Synthese der Porphyrine und schließlich des Hämins selber anzugehen.

Die oxydative Spaltung des Hämins wurde von W. KÜSTER durchgeführt und es gelang ihm, die Hämatinsäure zu isolieren, deren Konstitution er durch Synthese bewies in folgendem Sinn:

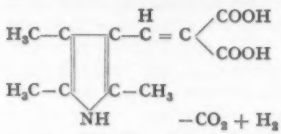


Aus Roh-Hämopyrrol hatte KÜSTER Methyläthylmaleinimid folgender Konstitution erhalten:



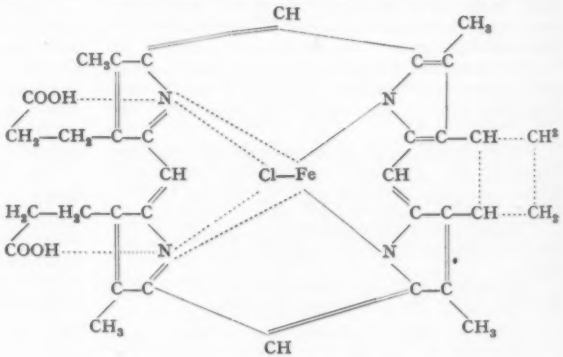
Auch hier sehen wir wieder dieselben Beziehungen zwischen dem basischen und dem sauren Bestandteil; die Hämatinsäure ist ein carboxyliertes Methyläthylmaleinimid und die di- bzw. trisubstituierten Pyrrolsäuren V, VI, VIII und IX geben bei der Oxydation Hämatinsäure, während die Basen I, II und IV Methyläthylmaleinimid ergeben.

Durch direkte Oxydation des Blutfarbstoffs erhält man Hämatinsäure, aber kein Methyläthylmaleinimid. Als Spaltprodukt von Pyrrolfarbstoffen wurde letzteres zuerst von WILLSTÄTTER aus den Chlorophyllporphyrinen und einem Chlorin isoliert, sodann durch H. FISCHER aus Mesobilirubinogen, einem Reduktionsprodukt des Gallenfarbstoffs Bilirubin und dann gleichzeitig durch W. KÜSTER und H. FISCHER und MEYER-BETZ aus Mesoporphyrin neben Hämatinsäure. Aus letzteren Befunden folgten gesättigte Seitenketten für Mesoporphyrin, das also entsprechend seiner Darstellung mit Jodwasserstoff ein Reduktionsprodukt des Hämins ist.



Die alkylierende Spaltung des Blutfarbstoffs, d. h. die totale Aufspaltung des Moleküls durch Natrium- bzw. Kaliummethylat gelang mit RÖSE. Erhalten wurde Phyllopyrrol III und Phyllopyrrolcarbonsäure VII, ein Resultat, das die oben erwähnten Ergebnisse der reduktiven Spaltung durchaus bestätigt. Die Ausbeuten bei der reduktiven wie bei der alkylierenden Spaltung erlauben mit Bestimmtheit den Rückschluß des Vorhandenseins von 4 Pyrrolkernen im Hämin, 2 basischen und 2 sauren. Die Molekulargröße von ca. 600 wurde durch direkte Molekulargewichtsbestimmung erhärtet (mit HAHN).

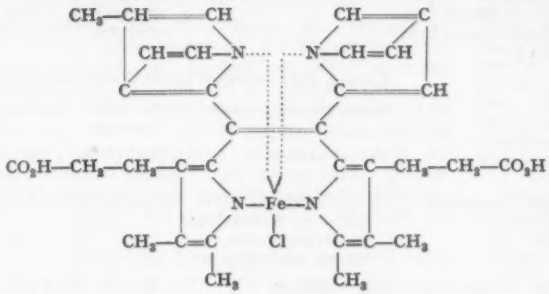
Schon im Jahre 1912 hatte W. KÜSTER folgende Konstitutionsformel für das Hämin aufgestellt:



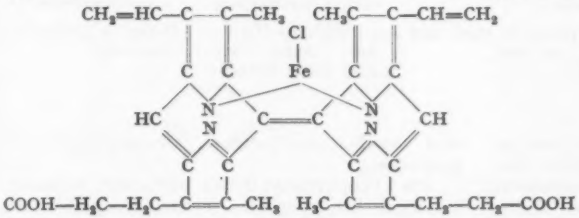
Es war ein glücklicher Griff, war damals doch nicht einmal die Molekulargröße des Hämins be-

kannt und noch nicht alle Bausteine freigelegt; aber wir wissen heute, daß diese Formel in den wesentlichsten Punkten das Richtige getroffen hat.

WILLSTÄTTER hat sich dieser KÜSTERschen Formulierung nicht angeschlossen. Er vertrat im Jahre 1913 folgende Formel:



die das Hämin als ein Tetrapyrryläthylen auffaßt. Der Verfasser hat 1914 eine Kombination der beiden Formeln in folgendem Sinne für wahrscheinlich gehalten:



eine Anschauung, der sich im Jahre 1921 auch W. KÜSTER auf Grund des PILOTYschen Befundes der Xanthopyrrolcarbonsäure, die in α-Stellung eine Äthylgruppe trägt, angeschlossen hat[1], obwohl von uns die Xanthopyrrolcarbonsäure nicht aufgefunden werden konnte.

Die analytische Untersuchung hat sich dann weiterhin nach dem Vorgehen von HOPPE-SEYLER, NENCKI, ZALESKI, später WILLSTÄTTER und KÜSTER sowie H. FISCHER und Schüler in der Richtung der Erforschung der Konstitution der Porphyrine, das sind dem Hämin nahestehende Körper, die noch ein ihm analoges Kohlenstoff-Stickstoffgerüst besitzen, bewegt. Sie unterscheiden sich vom Hämin durch das Fehlen des komplex gebundenen Eisens und (abgesehen vom Protoporphyrin) durch die von dem betreffenden Reagens bedingte Umformung der Seitenketten. Gleichzeitig tritt mit der Abspaltung des Eisens eine äußerst charakteristische Änderung der Spektralerscheinungen ein.

[1] Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Chemische Methoden, Teil 8, H. 2, S. 319.

Lediglich die Formulierung der Brücke $C - C$ war abweichend gewählt, so daß nicht zwei 8-Ringe, wie oben, sondern zwei 9-Ringe nach KÜSTER miteinander kombiniert erscheinen.

Wir fassen die wichtigsten Porphyrine in der Tabelle S. 614 zusammen.

WILLSTÄTTERS Ätioporphyrinreaktion war besonders wichtig. Ihm war es gelungen, Chlorophyllporphyrine sowie Hämoporphyrin durch Brenzreaktion zu decarboxylieren, eine Reaktion, die von uns auf Uro- und Mesoporphyrin, das sind in den Seitenketten gesättigte Porphyrine, übertragen wurde (mit HILGER, R. MÜLLER und TREIBS).

Aus diesen Untersuchungen ergaben sich für das Ätioporphyrin 32 Kohlenstoffatome und der Beweis des Vorliegens von vier Methyl- und vier Äthylgruppen in β-Stellung. Ätioporphyrin war hiernach ein Tetramethyl-tetraäthylporphin, wenn man das Grundsystem der Porphyrine unter Hinweglassung der Seitenketten als Porphinring bezeichnet. Für dessen Konstitution blieben die KÜSTERschen Formulierungen oder unsere Formulierung zur Diskussion[1].

Definitive Konstitutionsbeweise können nur auf Grund von Synthesen geführt werden. Meine synthetischen Untersuchungen gehen zurück bis ins Jahr 1912. Wir untersuchten (mit BARTHOLOMÄUS) um dieselbe Zeit, als KÜSTERS erste Blutfarbstofformel erschien, systematisch die Bindungsarten von Pyrrolen in bezug auf ihre Ähnlichkeit mit dem Blutfarbstoff. Wir kamen zu dem Resultat, daß die bereits von COLACCICI synthetisierten Dipyrrylmethane in ihrem Verhalten am besten dem Blutfarbstoff entsprechen, wobei nur die Farblosigkeit der Dipyrrylmethane den exakten Vergleich verhinderte. Diese Schwierigkeit wurde durch Gewinnung des farblosen Porphyrinogens überwunden, der Leukoverbindung des Mesoporphyrins.

PILOTY synthetisierte Dipyrrylmethene und erkannte den Zusammenhang zwischen diesen Farbstoffen und den Dipyrrylmethanen im Sinne von Farbstoff- und Leukoverbindung.

Tetrapyrryläthane (mit EISMAYER, M. SCHUBERT, BELLER, KLARER) wurden erhalten, dehydrierbar zu Tetrapyrryläthylenen, ebenso Tripyrrylmethane, sowie ein Farbstoff, der durch lineare Vereinigung von 4 Pyrrolkernen entstanden war (mit SCHEYER). Diese Körper zeigten keinerlei Ähnlichkeit mit dem Blutfarbstoff bzw. Porphyrin; insbesondere fehlten die charakteristischen Spektralerscheinungen der letzteren.

Durch Auffindung der oben bereits erwähnten allgemeinen Pyrrolaldehydsynthese gelang dann der systematische Ausbau der Dipyrrylmethene. Weiter gelang es, α-ständige Methylgruppen in Pyrrolen zur Aldehydgruppe zu oxydieren und Synthesen für einseitig und doppelseitig kernbromierte Dipyrrylmethene aufzufinden, von denen aus dann die Synthese der Porphyrine gelang.

[1] H. 140, 231 (1924).

1. Blutfarbstoff-Porphyrine (von Ätioporphyrin III sich ableitend[1]).

Name	Formel	Vorkommen in der Natur	Darstellung	Seitenketten
Protoporphyrin	$C_{34}H_{34}N_4O_4$	in d. Eierschalen (Ooporphyrin), bei Blutfäulnis, KÄMMERERS Porphyrin (in Hefe usw.)	Ameisensäure und Eisen	4 Methyl-, 2 Propionsäurereste u. 2 Vinylgruppen
Mesoporphyrin	$C_{34}H_{38}N_4O_4$	—	Eisessig-Jodwasserstoff	statt Vinyl-Äthylreste
Hämatoporphyrin	$C_{34}H_{38}N_4O_6$	—	Eisessigbromwasserstoff	statt Vinyl- 2 α-Oxäthylreste
Ätioporphyrin	$C_{32}H_{38}N_4$	—	Brenzreaktion	4 Methyl- u. 4 Äthylreste
Deuteroporphyrin	$C_{30}H_{30}N_4O_4$	protrahierte Blutfäulnis	Bromeinwirkung auf Hämato- u. Reduktion; Resorcinschmelze von Hämin nach SCHUMM	Ersatz der Vinyle d. H.
Koproporphyrin III	$C_{36}H_{38}N_4O_8$	bei einem Porphyriefall, von HJIMANS VAN DEN BERGH isoliert	Ester-Methode	4 Methyl- u. 4 Propionsäurereste
	2. Natürliche Porphyrine (von Ätioporphyrin I sich ableitend[1]).			
Uroporphyrin	$C_{40}H_{38}N_4O_{16}$	bei Porphyrie; Cu-Salz = Turacin	Aus Porphyrie-Harn nach Ester-Methode	4 Methyl- u. 4 Methylmalonsäurereste
Koproporphyrin I	$C_{36}H_{38}N_4O_8$	bei Porphyrie in Harn und Kot. In Hefe.	Aus Porphyrie-Harn u. Kot. Autol. Hefe. Nach Ester-Methode	4 Methyl- u. 4 Propionsäurereste

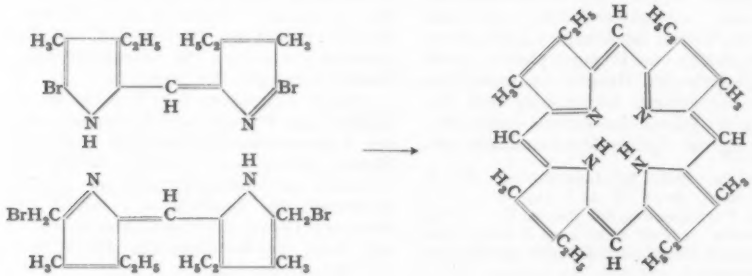
[1] Vgl. S. 615.

So gehen Kryptopyrrol und Hämopyrrol bei der Einwirkung von Brom in gebromte Methene über, die bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Ätioporphyrin übergingen (mit KLARER). Weiter wurden dann zahlreiche Methoden der Porphyrinsynthese aufgefunden und ihrer Komplexsalze, gelingt es doch, in jedes Porphyrin Eisen einzuführen (Bildung der Hämine) (ZALESKI) und andere Metalle, z. B. Magnesium (Phylline), (WILLSTÄTTER, ZALESKI), Kupfer, Mangan usw. (mit KLARER, HALBIG, WALACH, TREIBS, STURM, LINDNER u. a.). Unter anderem wurde auch das natürliche Koproporphyrin synthetisiert (mit ANDERSAG) und binnen kurzem weit mehr Porphyrine erhalten, als in der Natur vorkommen bzw. aus Hämin erhältlich sind. (Die Porphyrine in obiger Tabelle sind sämtlich synthetisiert, Uroporphyrin ausgenommen).

Die Porphyrinsynthesen sprachen zunächst im Sinne der indigoiden Formulierung, bis wir zwei Synthesen fanden, die kaum anders als im Sinne der KÜSTERschen Formel aufgefaßt werden konnten[1], worauf wir sofort hingewiesen haben[2]. Es waren dies 1. eine Ätioporphyrinsynthese mit Hilfe von Ameisensäure und Formaldehyd aus Opsopyrrol, 2. eine allgemeine Porphyrinsynthese aus kerngebromten Dipyrrylmethenen und methylbromierten Dipyrrylmethenen entsprechend folgendem Reaktionsschema:

[1] Vgl. W. KÜSTER, H. 163, 277 (1927).

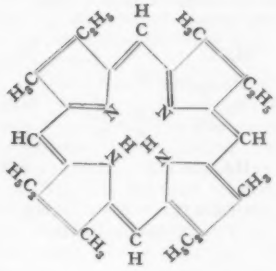
[2] Liebigs Annalen Bd. 450, 204 (1926); vgl. auch A. 452, 268 (1927).



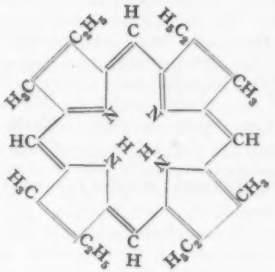
Wollte man hier die indigoide Formel aufrechterhalten, so müßte auf jeden Fall als Zwischenprodukt ein Körper der KÜSTERschen Formulierung auftreten, der dann durch Dehydrierung an zwei Methingruppen die Brücke C — C bilden müßte, eine sehr gezwungene Hypothese.

Die zuletzt genannte Synthese ist auch als allgemeine Porphyrinsynthese die ergiebigste, wobei die Kernbromierung der Dipyrrylmethene nicht notwendig ist; die Synthese gelingt auch mit Dipyrrylmethen mit freier Methingruppe, in manchen Fällen sogar besser. Nun läßt sich leicht erkennen, daß bei der indigoiden Formulierung mehr Isomere auftreten können als nach der KÜSTERschen Formel. Wir haben jedoch bei der Synthese der Koproporphyrine nur die der KÜSTERschen Formel entsprechende Isomerenzahl (4) bekommen.

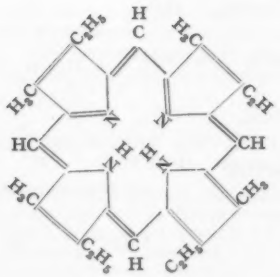
Am einfachsten lassen sich die Isomeren beim Ätioporphyrin, das auf Grund der analytischen und synthetischen Versuche ein Tetramethyl-tetraäthylporphin ist, auseinandersetzen. Folgende vier Isomere sind möglich:



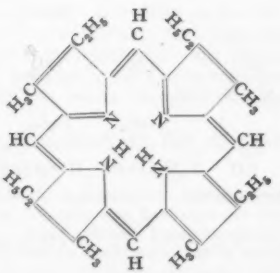
I



II



III



IV

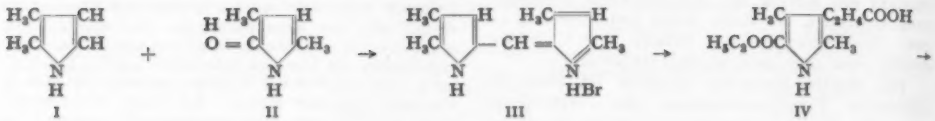
Alle vier Ätioporphyrine sind — immer nach zwei Methoden — synthetisiert (mit KLARER, HALBIG, STANGLER) und haben sich als verschieden erwiesen.

Voll bestätigt sind diese Befunde durch die Koproporphyrinsynthesen. Setzt man in den vier angegebenen Formeln an Stelle der vier Äthylreste Propionsäuren, so hat man die Theorie der vier Koproporpyrine. Die Koproester besitzen scharfe Schmelzpunkte und infolgedessen kann viel leichter die Verschiedenheit bzw. Identität festgestellt werden als bei den Ätioporphyrinen. Alle vier Koproporphyrine sind synthetisiert, spektroskopisch identisch, im Schmelzpunkt der Ester verschieden, die Mischschmelzpunkte ergeben Depressionen. Der Vergleich des Koproporphyrinpräparates von HIJMANS VAN DEN BERGH[1] bei einem Porphyriefall ergab Identität mit Koproporphyrin III, während bei den bis jetzt bekannten Porphyriefällen Koproporphyrin I (auch bei der Koproporphyrie der Hefe) bzw. Uroporphyrin I zur Ausscheidung kommt. Der Dualismus der Porphyrine ist so exakt nachgewiesen. Die Natur arbeitet also nach zwei verschiedenen Reaktionsschemen.

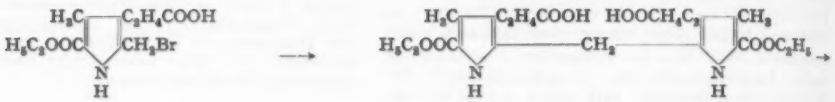
Wenn nun bei den Ätioporphyrinen schon vier Isomere möglich waren, so mußte beim Hämin eine beträchtlich höhere Anzahl existieren: das Hämin trägt zwei Propionsäurereste in den sauren und zwei ungesättigte Gruppen in den basischen Kernen neben vier gleichmäßig verteilten Methylgruppen. Wenn wir nun die zwei ungesättigten Gruppen der Einfachheit halber als gleich annehmen, so ergeben sich schon fünfzehn verschiedene Isomere, die man am besten sich von den vier Ätioporphyrinen, den Stammformen, ableiten kann. (Aus I zwei, aus II drei, aus III sechs, aus IV vier).

[1] Proc. of the Royal Soc. **32**, 16 (1929); vgl. auch Z. f. physiol. Chemie 182, 265 (1929).

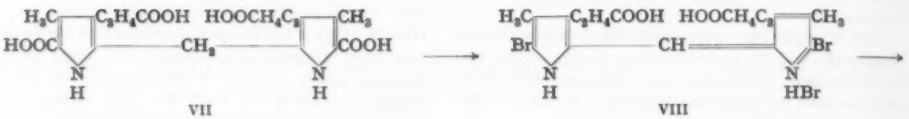
Synthese des Hämins.



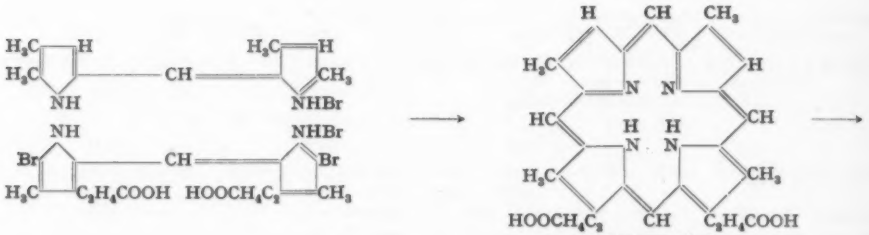
I II III IV



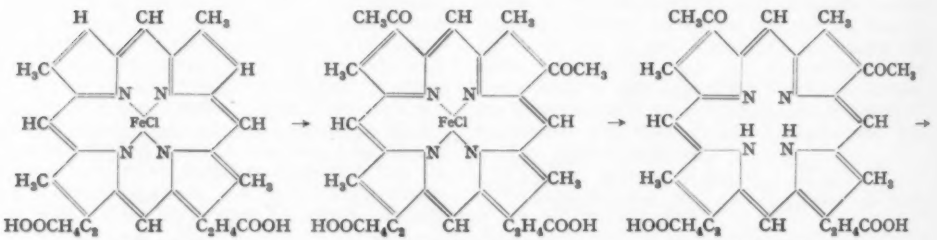
V VI



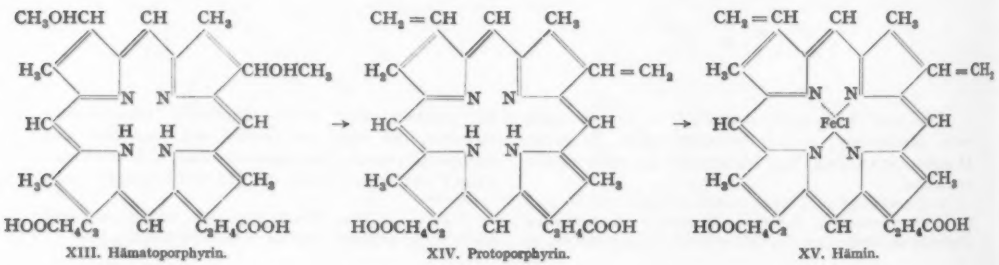
VII VIII



IX. Deuteroporphyrin.



X. Deuterohämin. XI. Diacetyldeuterohämin. XII. Diacetyldeuteroporphyrin.



XIII. Hämatoporphyrin. XIV. Protoporphyrin. XV. Hämin.

Irgendein Anhaltspunkt, in welcher Anordnung die Seitenketten vorhanden seien, war nicht gegeben. W. KÜSTER[1] hatte sich zwar für die Nachbarstellung der ungesättigten Seitenketten eingesetzt und glaubte sie durch zahlreiche Experimente eindeutig bewiesen zu haben. Wie sich aber aus unseren Synthesen ergab, war diese Auffassung irrtümlich. Die Isomerenfrage schien am einfachsten am Mesoporphyrin lösbar, einem Körper, der an Stelle der ungesättigten Seitenketten des Hämins gesättigte enthält und deshalb der Synthese bzw. den Synthesen zugänglicher sein mußte. Wir synthetisierten eine Reihe von Mesoporphyrinen und diese Untersuchung war insofern von Glück begünstigt, als wir schon unter den ersten Verbindungen das natürliche Mesoporphyrin (mit STANGLER) erhielten. Hiernach war die Reihenfolge der Seitenketten im Hämin bekannt.

Für die systematische Synthese des Hämins war nun noch die Schwierigkeit zu überwinden, ein Porphyrin mit ungesättigten Seitenketten aufzubauen. Pyrrole mit ungesättigten Seitenketten (mit WALACH) konnten wir synthetisieren, aber es stellte sich in zahlreichen Arbeiten heraus, daß negative Substituenten dem Porphyrinringschluß außerordentlichen Widerstand entgegensetzen. Die Ringsynthese wird deshalb wohl noch einige Schwierigkeiten machen.

Nun war auf analytisch-biologischem Wege Deuteroporphyrin (mit LINDNER) erhalten worden, das vom Hämin sich durch das Fehlen der ungesättigten Seitenketten unterscheidet. Die Synthese dieses Körpers gelang mit KIRSTAHLER (s. u.). Zur Synthese des Hämins war nun noch die Einführung der ungesättigten Seitenketten notwendig. Dies gelang mit ZEILE auf folgendem Wege: Nach Einführung von zwei Acetylresten ins Deuterohämin erhielten wir Diacetyl-deuterohämin bzw. nach Eisenabspaltung das zugehörige Porphyrin, das bei der partiellen Reduktion Hämatoporphyrin gab, von dem aus wir schon früher (mit LINDNER, R. MÜLLER) die Partialsynthese des Hämins vollzogen hatten. Die Totalsynthese wird durch die Konstitutionsformeln (s. S. 616) wiedergegeben.

[1] H. 163, 271 (1927).

Wir vereinigten 4,5-Dimethylpyrrol (I) mit 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol (II) zum Methen III, d. i. (4,5-Dimethyl-pyrryl)-(5',3'-dimethyl-pyrrolenyl)-2,2'-methen-bromhydrat einerseits, andererseits erzeugten wir durch Bromierung von carbäthoxylierter Kryptopyrrolcarbonsäure (IV) den Bromkörper (V), der bei der Verkochung mit Wasser das Methan VI, Bis-(3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoyxpyrryl)-methan ergab. VI wurde durch Verseifung in die Dicarbonsäure VII übergeführt, die bei der Bromierung unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd und Oxydation in das Methen VIII überging = (5-Brom-4-methyl-3-propionsäure-pyrryl)-(5'-brom-4'-methyl-3'-propionsäure-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat. Methen III vereinigt sich in der Bernsteinsäureschmelze mit Methan VIII zum Deuteroporphyrin, dem auf Grund der Synthese die Konstitution IX zukommt. In IX läßt sich leicht Eisen komplex einführen und in das so erhaltene Deuterohämin X lassen sich mit Hilfe von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinntetrachlorid an die Stelle der beiden freien Methingruppen zwei Acetylreste einführen; man gelangt so zum Diacetyl-deuterohämin (XI) bzw. Diacetyl-deuteroporphyrin (XII). Diacetyl-deuteroporphyrin nimmt bei der Reduktion mit alkoholischem Kali zwei Wasserstoffatome auf; die Acetylreste verwandeln sich in Methylcarbinolreste. Der entstandene Körper XIII erwies sich als identisch mit Hämatoporphyrin, dem ältesten bekannten krystallisierten Porphyrin. Dem Hämatoporphyrin lassen sich durch Erhitzen auf höhere Temperatur 2 Mol. Wasser entziehen, hierdurch gehen die Gruppen $CHOHCH_3$ in Vinylreste $CH = CH_2$ über. Dem gebildeten Porphyrin kommt die Konstitutionsformel XIV zu; es erwies sich als identisch mit Protoporphyrin und sein Ester gab bei der Misch-Schmelzprobe mit Protoporphyrinester aus Hämin keinerlei Schmelzpunktsdepression, war also identisch mit Protoporphyrinester. Aus Protoporphyrin wurde dann durch Eiseneinführung der Körper XV erhalten, der restlos übereinstimmte mit Hämin aus Hämoglobin, auch nach der krystallographischen Untersuchung von Herrn Professor STEINMETZ.

Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Die Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie hielt ihre 34. Hauptversammlung vom 9. bis 12. Mai in Berlin ab. Angesichts der großen Zahl der Vorträge zwingt die Erstattung eines kurzen Sammelreferates zu einer mehr oder minder willkürlichen Auswahl unter den Vorträgen.

Auf den Tagungen der Bunsengesellschaft ist es üblich, eine aktuelle Frage in den Mittelpunkt der Verhandlungen zu stellen. Diesmal waren einige Referenten zu zusammenfassenden Vorträgen zum Thema: *die heterogene Katalyse* aufgefordert worden, und auch ein großer Teil der angemeldeten Einzelvorträge lieferte Beiträge zu diesem Gegenstand, mit dem sich unser Bericht eingehender zu beschäftigen haben wird. Die Deutsche Bunsengesellschaft hat sich neben der Pflege der reinen Wissenschaft insbesondere deren engen Zusammenhang mit Technik und Industrie zur Aufgabe gesetzt, und zu einer solchen Zusammenarbeit eignet sich „die heterogene Katalyse" in ganz besonderem Maße.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Stoffe trotz großer chemischer Affinität zueinander, d. h. trotz eines großen Strebens zur gemeinschaftlichen Bildung chemischer Verbindungen lange nebeneinander bestehen können, ohne miteinander zu reagieren. Es lassen sich aber unter Umständen Stoffe — Katalysatoren — finden, die solche Reaktionen beschleunigen, vorhandene Hemmungen beseitigen, ohne selbst dabei verbraucht zu werden. Gehört nun speziell der Katalysator einer anderen Phase als das Reaktionsgemisch an — es handelt sich hier meistens um feste Katalysatoren

in Kontakt mit Gasen oder Flüssigkeiten —, so spricht man von heterogener Katalyse.

Die Gründe, warum dieser heterogenen Katalyse als Verhandlungsgegenstand gerade heute von den verschiedensten Seiten, von Theoretikern und Praktikern so großes Interesse entgegengebracht wird, gab HABER (Berlin) in einigen einleitenden Worten. Da ist auf der einen Seite die rapide Entwicklung ihrer wirtschaftlich-technischen Bedeutung in den letzten Jahren. Selbst wenn man vom Nahrungsmittelgewerbe absieht, das die heterogene Katalyse bei der Vergärung seit langen Zeiten benutzt, spielen die industriellen Verfahren auf diesem Gebiet, von denen hier als eins der wichtigsten Beispiele die Bindung des Luftstickstoffs mit Wasserstoff zu Ammoniak erwähnt sei, eine volkswirtschaftlich außerordentlich bedeutende Rolle. Aber auch die theoretischen Vorstellungen haben gerade in neuester Zeit eine große Vertiefung erfahren. Nach der Einführung energetischer Betrachtungen und der Erkenntnis des engen Zusammenhanges zwischen Adsorptionsvorgang und Katalyse schienen sich die Schwierigkeiten immer stärker zu häufen, bis erst ganz neuerdings bei der wellenmechanischen Behandlung die homöopolare chemische Bindung und damit auch die Aktivierung an der Oberfläche des Katalysators durch Resonanzphänomene deutbar erscheinen.

Dann berichtete BODENSTEIN (Berlin) über die Rolle der Gefäßwand bei Gasreaktionen. Die Beschäftigung mit Gasreaktionen, die mit VAN T'HOFF und VIKTOR MEYER einsetzt, zeigte in immer weitergehendem Maße die außerordentlich vielseitige Rolle, welche die Gefäßwand in der Kinetik der Gasreaktionen spielt. Der Einfluß besteht in einer Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit — also heterogene Katalyse —, sei es durch Herabsetzung der Aktivierungswärme[1] durch Adsorption, wovon in den nächsten Vorträgen noch ausführlich die Rede sein wird, sei es durch Abführung von Bildungsenergie, so daß die Bildung stabiler Moleküle ermöglicht wird. In den letzten Jahren hat man aber auch umgekehrt bei an sich schnell verlaufenden Reaktionen einen hemmenden Einfluß der Gefäßwände beobachtet. Dies läßt sich zwanglos deuten, wenn man diese Reaktionen als Kettenreaktionen ansieht, bei denen neben dem Reaktionsprodukt immer wieder reaktionsfähige Gebilde entstehen; treffen diese nun auf die Wand, so verlieren sie ihre Reaktionsfähigkeit, etwa durch Rekombination mit einem zweiten reaktionsfähigen Gebilde, wodurch die Kette abgebrochen wird. Ein hübsches empirisch gefundenes Beispiel hierfür bildet der seit langem benutzte KCl-Zusatz zum Schießpulver zur Vermeidung des Mündungsfeuers: an den festen KCl-Teilchen brechen die Verbrennungsketten ab.

Man ist sich darüber einig, daß ein Katalysator dadurch wirkt, daß an seiner Oberfläche der Anteil reaktionsfähiger Moleküle sehr viel größer als im Gasraum ist, daß er *aktivierend* auf die Gasmoleküle wirkt. Obgleich in den letzten Jahren grundlegende Arbeiten von den verschiedensten Seiten unsere Kenntnisse von den Eigenschaften der heterogenen katalytischen Reaktionen sehr bereicherten, blieb das Zentralproblem, nämlich warum nur bestimmte Substanzen als Katalysatoren nur bestimmte Reaktionen beschleunigen, doch ungelöst.

Der Lösung dieses Problems auf experimentellem Wege war eine Reihe systematischer Arbeiten in Princeton gewidmet, über die H. S. TAYLOR vortrug. Wie schon erwähnt wurde, spielt die Adsorption der Gase an der Katalysatoroberfläche eine ausschlaggebende Rolle bei der Katalyse. Nach Versuchen von LANGMUIR wird an einer Oberfläche das Gas nur in unimolekularer Schicht adsorbiert. Messungen der *Adsorption* der reagierenden Gase und der *Reaktionsgeschwindigkeit* zeigten Parallelität, aber keine einfache Proportionalität zwischen beiden. Hohe Temperatur und sog. „katalytische Gifte", d. h. Stoffe, von denen minimale Mengen die aktivierende Wirkung des Katalysators zerstören, vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit stärker als die Adsorptionsfähigkeit. Das deutet auf eine Struktur der Katalysatoroberfläche hin, in dem Sinne, daß sie Stellen verschiedener Aktivität hat. Quantitative Messungen von Adsorption und Reaktionsgeschwindigkeit vor und nach einer Vergiftung des Katalysators beweisen, daß nur ein kleiner Teil der gesamten Adsorption von katalytischer Aktivierung begleitet wird. Die Tatsache der fortschreitenden Vergiftbarkeit einer Oberfläche für verschiedene Reaktionen (d. h. daß die Reaktionen verschieden empfindlich gegen Vergiftung der Katalysatoroberfläche sind) deutet auch auf verschieden aktive Stellen der Oberfläche hin. Man muß sich das so vorstellen, daß in einer Oberfläche die Atome durch ihre Nachbaratome nur mehr oder weniger, aber niemals vollständig valenzmäßig abgesättigt sind; der Grad dieser Ungesättigtheit variiert dabei von fast vollständiger Freiheit bis zu einer Bindung, die der im Innern herrschenden Absättigung nahekommt. In neuerer Zeit werden in Princeton hauptsächlich die Eigenschaften der aktiven Oberflächenstellen studiert. Eine wichtige Phase dieser Arbeiten bilden die Messungen der *Adsorptionswärmen* der reagierenden Gase und der Reaktionsprodukte. Es ließ sich zeigen, daß die Adsorptionswärmen an den aktiven Stellen der Oberfläche von einer ganz anderen, höheren Ordnung sind, als die Kondensationswärmen. Sie sind eher von derselben Größenordnung wie etwa die Energien, die chemische Reaktionen charakterisieren, z. B. beträgt die erste Adsorptionswärme von Sauerstoff an Platinmohr 104kcal/Mol, und es hat sich gezeigt, daß die spezifische Wirkung der Katalysatoren eben durch diese Adsorptionswärmen gegeben ist. Ferner ist es gelungen, zum ersten Male direkt Messungen der *Reaktionswärme* auf den Oberflächen auszuführen. Man kann so die thermochemischen Beziehungen zwischen Adsorptionswärmen und Reaktionswärmen an der Oberfläche und im Gasraum aufstellen. Es ergibt sich, daß zwischen den Adsorptionswärmen und der Haftfestigkeit verschiedener Gase an derselben Oberfläche kein enger Zusammenhang besteht.

Die theoretische Seite des Problems wurde von LONDON und POLANYI angegriffen. LONDON (Berlin) sprach über die quantenmechanische Deutung des Aktivierungsvorganges. Zu dieser Deutung gelangt man durch eine allgemeine quantenmechanische Betrachtung der homöopolaren chemischen Valenzkräfte, die sich als Resonanzeffekte, ohne den Quantensprung eines Elektrons zu fordern, darstellen lassen[1]. Es folgt ein Bericht über die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnung erster Näherung der Wechsel-

[1] Zum Begriff der Aktivierungswärme vgl. z. B. in Erg. der exakt. Naturwiss. 1, 1922 den Aufsatz von BODENSTEIN über Chemische Kinetik S. 204/205.

[1] Die Elementare Einführung in die Wellenmechanik von K. DARROW, ins Deutsche übersetzt und ergänzt von RABINOWITSCH, Leipzig 1929, bringt in ihren beiden letzten Abschnitten die diesem Vortrag zugrunde liegenden Gedankengänge in einfachster Form. Auch das Kapitel über Quantenmechanische Resonanz

wirkung zwischen drei bzw. vier einwertigen Atomen und ihre Anwendung auf Reaktionen der Typen:

1. $XY + Z = X + YZ$,
2. $XY + ZW = XW + YZ$,
3. $XY + ZW = X + YZ + W$.

Als anschauliches Beispiel kann man sich etwa die Reaktionen

1. $Cl_2 + H = Cl + HCl$,
2. $Cl_2 + H_2 = 2HCl$,
3. $Cl_2 + H_2 = Cl + HCl + H$

vorstellen. Aus der Anwendung des Pauli-Prinzips[1], das mehr als zwei gleichgebundene Elektronen verbietet, ergibt sich die Unmöglichkeit einer Aneinanderlagerung der einzelnen Atome zu einem drei- bzw. vieratomigen Molekül, so daß das Pauli-Prinzip Rechenschaft von der Tatsache der Absättigung der Valenzen gibt: nachdem ein einwertiges Atom ein anderes einwertiges Atom gebunden hat, können die beiden Atome sich nicht mehr gleichzeitig einem dritten Atom gegenüber gleichermaßen anziehend verhalten. Die Formeln ergeben für die Wechselwirkung im Falle 1. das folgende Bild: Bringt man das Atom an das Molekül heran, so wird die Bindung des Moleküls, soweit sie auf quantenmechanischer Resonanz beruht, gelockert, während das Atom eine Abstoßung erfährt. Ist der Resonanzeffekt von XY kleiner als der von YZ, so geht bei genügender Annäherung die Abstoßung nach Überwindung einer Potentialschwelle — wozu Energiezufuhr notwendig ist — in Anziehung über, wobei dann eines der beiden Molekülatome X fortfliegt und durch das dritte Atom Z ersetzt wird. Wird durch einen äußeren Eingriff der Abstand der Molekülatome vergrößert, so wird dadurch zugleich die Resonanzabstoßung von Z geschwächt, die Höhe der Schwelle eingeebnet. Die Zufuhr von Energie, die zur Einebung der Schwelle notwendig ist, wird als Aktivierung des Moleküls für die betreffende Reaktion gedeutet. Es ergibt sich indeß bei der Rechnung für Reaktionen vom Typ 1 im allgemeinen eine sehr kleine Aktivierungsenergie, so daß für Reaktionen unter Wärmeabgabe — exotherme Reaktionen — eine sehr kleine Energiezufuhr für den Eintritt der Reaktion erforderlich ist, während für Energie verbrauchende — endotherme — Reaktionen wesentlich nur die diesem Energieverbrauch entsprechende Wärmetönung zugeführt werden muß.

Für den Fall 2 kann man das genau entsprechende Bild ansetzen, jedoch zeigt sich ein großer Unterschied insofern, als die Quantenmechanik hier im allgemeinen eine beträchtliche Aktivierungsenergie fordert. Im Falle 3 zeigt sich analog zu 1, daß über die Wärmetönung hinaus keine Aktivierung nötig ist. Dieser Fall 3 kann den aktivierten Zwischenzustand für Reaktionen des Falles 2 vorstellen, so daß die Aktivierungswärme für 2 gegeben ist durch den Energieverbrauch der Reaktion 3. Bei polaren Bindungen ergibt sich quantenmechanisch keine besondere Reaktionshemmung. Für alle diese Fälle muß man die selbstverständliche Tatsache im Auge behalten, daß die über die Wärmetönung hinausgehende Aktivierungsenergie dieselbe ist, gleichgültig, ob die Reaktion von links nach rechts oder umgekehrt vor sich geht.

In seinen Betrachtungen über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen benutzt POLANYI (Berlin) diese Ergebnisse der Quantenmechanik. Die Aufgabe ist es, nun zu zeigen, wie bei einer Umsetzung 2, die als einfachster Vertreter der eine Aktivierung erfordernden Reaktionen hier betrachtet werden soll, das Hinzutreten einer Kontaktsubstanz die Trägheit herabsetzen, d. h. also nach LONDON die Potentialschwelle einebnen bzw. herabsetzen kann. Durch verschiedene Erfahrungen, die für die energetisch stark bevorzugte Adsorption freier Atome sprechen, wird man zu der Annahme geführt, daß die schon von TAYLOR erwähnten freien Valenzen der Katalysatoroberfläche auf die Gasmoleküle dieselbe quantenmechanische Resonanzwirkung ausüben, wie die Valenzen freier Atome im Sinne einer von rechts nach links gelesenen Gleichung 3. X und W bedeuten dann zwei freie Katalysatorvalenzen und YZ das Gasmolekül. Man sieht, daß hier die Bindung zwischen Y und Z zum mindesten sehr stark gelockert wird. Geschieht dasselbe nun mit einem weiteren Molekül UV, so entsteht, wenn wir mit K jeweils eine freie Katalysatorvalenz bezeichnen, aus dem Schema 3 eine Gleichung

$$4K + YZ + UV \rightarrow KY + KZ + KU + KV,$$

die ebenso wie 3 nur eine sehr geringe Aktivierungswärme braucht und im übrigen exotherm ist. Ebenso verläuft die Gleichung im entgegengesetzten Sinne, die zu den Reaktionsprodukten YU und ZV führen kann, ohne Hemmung. Für das Fehlen der Aktivierungswärme bei diesen Reaktionen spricht nicht nur die quantenmechanische Berechnung, sondern auch das Beobachtungsmaterial. Damit nun aber die Bruttoreaktion nach dem Schema 2

$$YZ + UV = YU + ZV$$

auf diesem Umweg über die Oberflächenverbindungen schneller als im Gasraum verläuft, darf die Abspaltung von YU und ZV mit keiner zu großen Wärmetönung verknüpft sein.

Wichtig ist, daß der quantenmechanische Valenzbegriff uns davon abzusehen erlaubt, daß diese Oberflächenverbindungen weder definierte Verbindungen im Sinne des Gesetzes der multiplen Proportionen sind, noch eine besondere Phase bilden. Man kann aus der quantenmechanischen Deutung auch folgern, daß ein adsorbiertes Molekül, selbst wenn es nicht in eine Oberflächenverbindung übergeht, unter dem Einfluß der Oberflächenvalenzen eine Dehnung erfährt, die die weitere für eine Reaktion 2 notwendige Aktivierung wesentlich herabsetzt. Das Wirksame bei dem hier beschriebenen Modell der heterogenen Katalyse ist die dissoziierende Kraft des adsorbierenden Stoffes, die er durch die quantenmechanische Influenzwirkung seiner Oberflächenvalenzen ausübt. Man sieht, wie eng sich diese Vorstellungen an die von TAYLOR vorgetragenen experimentellen Befunde anschließen. Durch die als Valenzbetätigung deutbare Resonanzwirkung der Oberfläche wird die eingangs erwähnte spezifische Brauchbarkeit bestimmter Katalysatoren für bestimmte Reaktionen verständlich, ebenso wie auch die starke Abhängigkeit der Katalysatorwirkung von der Beschaffenheit der Oberfläche.

Die anderen zusammenfassenden Vorträge beschäftigten sich mit Spezialfällen der heterogenen Katalyse. KRUYT (Utrecht) sprach über die molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und ihre Bedeutung bei der heterogenen Katalyse. Er hat Umsetzungen organischer Verbindungen in wässeriger Lösung mit und ohne Adsorptionskohle untersucht. Nach LANGMUIR und HARKINS erfahren diese großen

in dem Buch von HAAS: Materiewellen und Quantenmechanik, 2. Aufl., Leipzig 1929, kann zum Verständnis herangezogen werden.

[1] Auch hierzu vergleiche die genannten Bücher.

Moleküle bei der Adsorption eine ganz bestimmte Orientierung; andererseits handelt es sich bei diesen Versuchen niemals um eine aktivierende Oberfläche, sondern wichtig für die Frage der Katalyse ist nur die relative Lage der reaktionsfähigen Gruppe des Moleküls zu den dem Lösungsmittel zugewandten. KRUYT kommt zu dem für einfache Gase schon von TAYLOR betonten Schluß, daß eine Adsorption der reagierenden Stoffe an sich keinen Grund für positive Katalyse bildet. Er findet im Gegenteil, daß die Adsorption dadurch, daß sie den reagierenden Stoffen ihre Beweglichkeit nimmt, zunächst verlangsamend wirkt. Je nach der Lage, in der sich durch die Adsorption die reagierenden Teile der Moleküle befinden, wirkt diese Orientierung noch stärker hindernd oder aber beschleunigend auf den Reaktionsverlauf. Man sieht, daß auch diese Theorie, in der von einer spezifischen Valenzwirkung zwischen Adsorbens und reagierenden Molekülteilen keine Rede ist, für große Moleküle imstande ist, die spezifische katalytische Wirksamkeit zu erklären, was insbesondere für die Enzymkatalyse wichtig ist.

VOLMER (Berlin) berichtete über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse. Mit Keim bezeichnet man in der physikalischen Chemie ein Teilchen einer neuen Phase, das auf Kosten seiner Umgebung wachsen kann; diese muß daher bezüglich der neuen Phase übersättigt sein. Man kann ebenso wie eine Reaktionsgeschwindigkeit eine Keimbildungsgeschwindigkeit definieren als Zahl der in der Volumeinheit pro Sekunde gebildeten Keime. Am einfachsten ist der Fall der Tröpfchenbildung in einem übersättigten Dampf theoretisch zu behandeln. Es zeigt sich, daß bei gegebener Übersättigung und Temperatur die Keimbildung von der Oberflächenspannung abhängt und daher alle Umstände katalytisch wirken, die diese herabsetzen. Alle Oberflächen wirken katalytisch, aber in verschiedenem Maße. Im Prinzip gelten diese Gesetzmäßigkeiten für jede Art der Keimbildung. Die weitere Abscheidung der neuen Phase an den bereits gebildeten Keimen nennt man Keimwirkung. Entstehen die Moleküle, die die neue Phase bilden, erst durch eine Reaktion, so gibt es viele Beispiele dafür, daß diese neue Phase katalytisch auf die Reaktion wirkt.

Im engsten Zusammenhang mit dem TAYLORschen Bericht über die aktiven Stellen an Katalysatoroberflächen stehen die Studien über atomar verteiltes Eisen von FRANKENBURGER und MAYRHOFER (Oppau). Um den Vorgängen bei der katalytischen Ammoniakbildung an Eisen näherzukommen, versuchen sie, die einzelnen zwischen Reaktionspartnern und Katalysator erfolgenden Teilprozesse zu isolieren. Zu diesem Zwecke muß die katalytische Substanz nach Möglichkeit ganz in einen den aktiven Stellen gleichwertigen Zustand gebracht werden. Einen Ansatz in dieser Richtung bildet die Untersuchung der Eigenschaften von Eisenschichten, die sich aus dem Metalldampf an tief gekühlten Oberflächen abscheiden. Es zeigt sich, daß, während der Eisendampf im Gasraum weder mit H_2 noch mit N_2 reagiert, die sich abscheidenden Eisenatome Wasserstoff im Verhältnis 1 Fe: 1 H_2 zu binden vermögen. Dies gelingt allerdings nur, wenn man durch eine geeignete Störsubstanz — gleichzeitig niedergeschlagenes Eis oder Kochsalz — dafür sorgt, daß die Metallatome nicht zu größeren Teilchen zusammentreten. Aus der geringeren Wasserstoffaufnahme in Abwesenheit der Störsubstanz lassen sich Rückschlüsse auf die Größe der dann gebildeten Eisenteilchen ziehen. Nach Angaben von ALMQUIST über Aktivitätswerte massiver Eisenkontakte wird durch Vergleich mit den hier gewonnenen Zahlen wahrscheinlich, daß als aktive Stellen Ecken und Kanten der Eisenkryställchen in Betracht kommen. Die Affinität des Stickstoffs zum atomar verteilten Eisen scheint viel kleiner zu sein, als die des Wasserstoffs; daher liegen für diesen Fall noch keine eindeutigen Ergebnisse vor.

Einen anderen sehr eleganten Weg zur Untersuchung der Vorgänge an Katalysatoroberflächen schlägt RUPP (Berlin) ein. Läßt man in Analogie zur BRAGGschen Methode der Röntgenstrahlen einen Elektronenstrahl an einer Metalloberfläche reflektieren, so findet man selektive Reflexionsmaxima der Elektronenwellen (DE BROGLIEsche Materiewellen), die man zur Analyse der obersten (etwa 10) Gitterschichten verwenden kann. RUPP hat nun die Beeinflussung der Elektronenreflexion an einer Nickeloberfläche durch verschiedene Zusätze von Wasserstoff und Stickstoff untersucht, und er fand, daß durch Wasserstoff das Nickelgitter aufgelockert wird und daß dann bei nachfolgendem Stickstoffzusatz eine Reaktion erfolgt. Setzt er dagegen zuerst Stickstoff zu, so verändert sich das Nickelgitter kaum und bei darauffolgendem Wasserstoffzusatz ändert sich nichts am Reflexionsbild. Benutzt man statt des Nickels Eisen, so verläuft die Gitterauflockerung und Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff so schnell, daß man die verschiedenen Stufen nicht mehr erkennen kann.

SCHWAB (München) und PIETSCH (Berlin) deuten die TAYLORschen aktiven Stellen als in sich homogene lineare Bereiche, also Krystallkanten, Korngrenzen und lineare Störungsstellen. Die reaktionskinetische Begründung stieß in der Diskussion auf Widerspruch, da die zugrundegelegte LANGMUIRsche Isotherme bisher in keinem Falle einwandfrei experimentell bestätigt sei. Dagegen wird ein reiches experimentelles Material teils aus der Literatur, teils nach eigenen photographischen Aufnahmen dafür beigebracht, daß diese Linien der Sitz erhöhter Reaktionsfähigkeit sind.

SMEKAL stellt die Analogie der „aktiven Stellen" an der Oberfläche zu den sog. „Lockerstellen", den Krystallbaufehlern im Innern aller wirklichen Krystalle heraus. Soweit eine Lockerstelle als winziger Hohlraum aufgefaßt werden darf, können Ecken-, Kanten- und Oberflächenbausteine daran beteiligt sein. Je nach der zum Nachweis der Lockerstellen benutzten Methode werden diese drei Hauptarten in ganz verschiedener Weise erfaßt. Es wäre im Zusammenhang mit den TAYLORschen Ergebnissen sehr interessant zuzusehen, ob es energetisch scharf unterschiedene Bausteine gibt, oder ob der Übergang zwischen verschieden aktiven Stellen ein kontinuierlicher ist. VOLMER bemerkt hierzu, daß man die ganz bestimmten Stellen, an denen bei der elektrolytischen H_2- bzw. O_2-Entwicklung mit schwachem Strome die Bläschen am Platin immer wieder entstehen, direkt als aktive Stellen für die Reaktion $2H^+ + 2e^- = H_2$ ansprechen kann.

KÄLBERER, MARK und SCHUSTER (Ludwigshafen) haben Adsorptionsmessungen verschiedener Gase an verschiedenen Substanzen ausgeführt und finden, daß die Besetzung der Oberfläche mit wachsender Adsorptionswärme stark abnimmt; auch diese Versuche erwecken den Eindruck, als ob für die Gase mit hohem Adsorptionspotential nur ganz bestimmte Stellen der Oberfläche wirksam wären, während der größte Teil der Oberfläche diesen Gasen gegenüber überhaupt keine Adsorptionswirkung zeigt. Ebenso verkleinert sich die wirksame Oberfläche bei einem und demselben Adsorbens, wenn durch Veränderung der Oberfläche die Adsorptionswärme vergrößert wird.

J. P. WIBAUT (Amsterdam) berichtete über die Anlagerung von gasförmigem Chlor- und Bromwasserstoff an Äthylen und Propylen — eine Reaktion, die selbst bei erhöhter Temperatur von selbst kaum vor sich geht — unter dem Einfluß spezifischer Katalysatoren. Als solcher hat sich insbesondere Wismutchlorid, aber auch eine Reihe anderer Chloride dreiwertiger Metalle erwiesen. Dagegen wird die Spaltung von Äthylchlorid von verschiedenen Chloriden zweiwertiger Metalle, vorzüglich von $BaCl_2$ bei höheren Temperaturen beschleunigt. Aus den mit Hilfe dieser Katalysatoren gemessenen Dissoziationsgraden bei zwei Temperaturen läßt sich die Dissoziationswärme zu 30 kcal berechnen, während sich nach BERTHELOT aus der Verbrennungswärme 32 kcal ergeben.

Über die Katalyse des Ammoniakzerfalls an Platin hat SCHWAB (München) neue Messungen in bisher nicht untersuchten Druckgebieten ausführen lassen. Während bei niedrigen Gasdrucken sowohl Wasserstoff wie auch Stickstoff hemmend auf die Zersetzung wirken, verschwindet bei einem Druck von etwa 0,25 mm Hg die Hemmung durch Stickstoff und bis etwa 10 mm Hg ist dann die Zerfallsgeschwindigkeit proportional der Ammoniak- und umgekehrt proportional der Wasserstoffkonzentration, wobei die Aktivierungswärme einen Wert hat, der den an anderen Metallen gefundenen vergleichbar ist. Es handelt sich hier um eine normale Oberflächenkatalyse. Bei höheren Drucken gilt eine sehr verwickelte Gleichung; gleichzeitig ist die Aktivierungswärme sehr viel höher. Man hat es hier mit einem noch nicht deutbaren Reaktionsmechanismus zu tun.

LOTTERMOSER (Dresden) sprach über die Katalyse der Wasserstoffperoxydzersetzung durch Wolfram. Es zeigt sich, daß diese Reaktion autokatalytisch verläuft, d. h. ihre Geschwindigkeit steigt während des Zerfalls. Als Autokatalysator wurde die Verbindung $WO_3 \cdot H_2O_2$ erkannt, die durch Einwirkung von H_2O_2 sowohl auf Wolfram wie auch auf WO_3 dargestellt werden kann. Diese Persäure ist für sich beständig und wirkt nur bei Gegenwart von Wolfram katalytisch auf den H_2O_2-Zerfall. Mit dem Ansatz, daß die vorhandene Menge dieser Persäure proportional der zersetzten Menge Wasserstoffperoxyd ist und ferner, daß die Zerfallsgeschwindigkeit proportional der vorhandenen H_2O_2- und Persäuremenge ist, lassen sich die Versuchsergebnisse gut darstellen. Bei gleicher Korngröße ist die katalytische Wirkung des Wolframs proportional seiner Menge, und bei ganz oxydfreien Präparaten ist die Wirkung um so größer, je feiner die Korngröße. Dagegen wirkt ein gröberes Pulver, welches oberflächlich oxydiert ist, stärker katalytisch, als ein reineres aber feineres Pulver.

Bei der Untersuchung über die Kinetik der durch lebende Hefezellen bewirkten Zymasegärung in Zuckerlösungen fanden NORD und WEICHHERZ (Berlin), daß mit stärkerer Rührung die Gärungsgeschwindigkeit gleichmäßig ansteigt. Es handelt sich hier um den überragenden Einfluß der Zellmembran (einer Porenmembran) auf die Geschwindigkeit. Der Einfluß der Rührung ist lediglich auf die verstärkte Relativbewegung der Membran gegenüber der Substratlösung zurückzuführen, wodurch mehr Zucker in die Zellen zu permeieren vermag.

Nun noch einiges über die nicht zum Hauptthema gehörenden Vorträge. Da ist zunächst das Referat von O. WARBURG (Berlin) über den Katalysator der Verbrennungen in der lebendigen Substanz — ein Eisenporphyrein — zu dem der Leser für die Methodik, diese Z. **1928**, S. 345 und 856 vergleichen möge. Auch einige andere sehr interessante Vorträge sind den Lesern der Naturwissenschaften ihrem wesentlichen Inhalt nach schon bekannt. So gab SIMON (Berlin) einen Bericht über seine Untersuchungen über die Schmelzdruckkurve des Heliums (vgl. Heft 16, S. 256). Er konnte berichten, daß er jetzt die Kurve bis 42° abs., also bis zur achtfachen kritischen Temperatur des Heliums verfolgen konnte; dazu war ein Druck von 5600 kg/cm² notwendig. HARTECK (Berlin) sprach über die von BONHOEFFER und ihm nachgewiesenen zwei Modifikationen des Wasserstoffs (vgl. Heft 11, S. 182 und Heft 18/19, S. 321 und der ausführliche Bericht in Z. physik. Chem. 4, 113); SCHEIBE (Erlangen) über Zusammenhänge der Potentiale der Halogenionen und ihrer Ultraviolettabsorption in wässeriger Lösung (vgl. Heft 5, S. 86) und BAY und STEINER (Berlin) über den aktiven Stickstoff (vgl. Heft 24, S. 442).

COHEN (Utrecht) berichtete über neue Untersuchungen über die Metastabilität der Materie, die jetzt auch bei anderen Forschern zu positiven Ergebnissen in dem Sinne geführt haben, daß es gewisse Fälle gibt, in denen man bisher die physikalische Reinheit fester Stoffe — d. h. das Vorliegen der Substanz in nur einer bestimmten Modifikation — nicht genügend berücksichtigt hat. Infolgedessen beziehen sich in diesen Fällen die gemessenen physikalischen Konstanten auf Gemische, die aus mehreren Modifikationen in unbestimmtem Verhältnis zusammengesetzt sind, und haben daher keine bestimmte Bedeutung.

BEUTLER und RABINOWITSCH (Berlin) geben vermittels einer Betrachtung chemischer Elementarprozesse, z. B. $A + B_2 = AB + B$ einen Zusammenhang zwischen Wirkungsquerschnitt, Wärmetönung und Molekularrotation derart, daß das Auftreten von sehr stark rotierenden Molekülen AB nur möglich sein soll, wenn deren Rotationsenergie aus der Wärmetönung der Reaktion geliefert wird. Der zur Anregung der Rotation nötige Drehimpuls muß aus der Relativbewegung (starke Exzentrizität des Stoßes der reagierenden Moleküle) stammen; er kann besonders dann große Werte annehmen, wenn die Reaktion über vergrößerten Wirkungsquerschnitt verläuft. Als Beispiel geben sie die Bildung von HgH aus angeregten Hg-Atomen einmal mit Wasserstoff, das andere Mal mit Wasserdampf. Die eine Reaktion geht mit positiver Wärmetönung vor sich und etwa zehnfachem gaskinetischen Querschnitt; regt man die so gebildeten HgH-Moleküle zur Emission an, so liegt die maximale Energie der Banden bei hohen Rotationszahlen, während im zweiten Fall ohne positive Wärmetönung nur etwa jeder hundertste gaskinetische Zusammenstoß wirksam ist und die angeregten Emissionsbanden ein Maximum bei kleinen Rotationszahlen haben.

Es ist bekannt, daß in festen elektrolytisch leitenden Salzkrystallen ein Temperaturgefälle Ionenwanderung bedingt, die für verschiedene Ionen verschieden groß ist[1]. REINHOLD (Halle a. S.) stellt nun diese Vergleichsversuche nicht an zwei reinen Substanzen, sondern an homogenen Mischkrystallen (z. B. Kupfer-Silber-Sulfid) an und weist eine überraschend große Konzentrationsänderung der ursprünglich homogenen Mischkrystalle nach.

Es ließ sich vermuten, daß der in Metallen, wie Palladium, Eisen, Tantal, gelöste Wasserstoff wie die Metalle selbst in irgendwelchem Betrage in Elektronen

[1] Vgl. z. B. Nernst theor. Chemie 11. bis 15. Aufl. S. 876.

und Protonen aufgespalten ist. Da der Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur im Metall diffundieren kann, hatte COEHN (Göttingen) sich die Aufgabe gestellt, den Nachweis von Protonen in Metallen durch die Beeinflussung dieser Bewegung durch ein elektrisches Stromgefälle längs des Metalldrahtes zu führen. Es zeigte sich, daß bei Stromdurchgang der Wasserstoff bevorzugt zum negativen Ende des Palladiumdrahtes wandert und durch Umkehren des Stromes beliebig oft im Draht hin und her geschickt werden kann. Es werden drei elegante Methoden zum Nachweis des Effektes beschrieben.

SUHRMANN (Breslau) hat gefunden, daß an Silber- und Goldoberflächen der Elektronenaustritt durch Bombardement mit H^+-Ionen erleichtert wird und daß man die damit stark vermehrte lichtelektrische Elektronenemission dadurch wieder rückgängig machen kann, daß man die Metalloberfläche mit Elektronen bombardiert. Der Vortragende deutet diese Erscheinung durch an der Oberfläche entstehende elektrische Felder.

LEWIS und SCHUMACHER (Berlin) haben den Zerfall von Ozon in Gegenwart von Brom bei 0° und 20° untersucht. Die Deutung der kinetischen Ergebnisse ließ auf ein Zwischenprodukt schließen, das sich als ein Bromoxyd (Br_2O_8) identifizieren ließ.

SCHUMACHER und SPRENGER (Berlin) haben einen neuen Körper, das Nitrylchlorid (NO_2Cl) durch Einwirkung von Ozon auf gasförmiges Nitrosylchlorid dargestellt und seine Dampfdruckkurve, den thermischen Zerfall und einige andere Eigenschaften untersucht.

K. WOHL und VON ELBE (Berlin) berichten über Explosionsversuche an O_2—H_2-Gemischen zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen. Es zeigte sich, daß sich die bei dieser Reaktion beobachteten beträchtlichen Wärmeverluste praktisch vollständig durch einen geringen Wasserdampfzusatz vermeiden lassen. Die Diskussion aller möglichen Deutungen dieses Effektes führt zu der folgenden Auffassung. Die Wärmeabgabe der Gase ohne Wasserdampfzusatz während der Explosion beruht wesentlich auf Luminiscenzstrahlung, durch die die frischgebildeten energiereichen Zwischenprodukte ihre überschüssige Energie abgeben, die somit für die Reaktion verloren ist. Sind jedoch von vornherein normale H_2O-Moleküle vorhanden, so vermögen diese die Energie der angeregten Reaktionsprodukte im Stoß als eigene innere Energie aufzunehmen, bevor sie ausgestrahlt wird, und sie zur Beschleunigung der Reaktion und schließlich zur Temperaturerhöhung des Gassystems auszunutzen. Denkbar wäre an Stelle einer solchen Energieübertragung auch eine Weiterleitung der Reaktionsketten über einen stofflichen Umsatz mit H_2O.

Aus diesen durch Wasserzusatz praktisch ohne Wärmeverlust verlaufenden Explosionen ließ sich zwischen 2000 und 2600° abs. die spezifische Wärme des Wasserdampfes ermitteln. Die gefundenen Werte liegen höchstens 2% über der theoretischen Kurve, die nach EINSTEIN gelten muß, wenn das H_2O-Molekül harmonisch mit den Frequenzen seiner Absorptionsmaxima im Ultraroten schwingt. Damit ist die EINSTEINsche Formel der spezifischen Wärme für hohe Temperatur, also starke Schwingung, mit guter Genauigkeit bestätigt. CLARA VON SIMSON.

Klimaschwankungen, Urlandschaft, Siedlungsgeographie.

Bericht vom 23. Deutschen Geographentag in Magdeburg.

Vom 20. bis 23. Mai fand in Magdeburg der 23. Deutsche Geographentag statt, an den sich eine Reihe ein- bis dreitägiger Exkursionen anschloß. Es ist üblich, daß bei diesen Tagungen ein großer Teil der Vorträge den neuesten Forschungsreisen gilt. Auch diesmal war eine stattliche Zahl von Berichten über größere Reisen oder über deren Teilergebnisse aufgenommen worden. — Daneben legte G. WEGENER (Berlin) die Pläne für die Nordpolfahrt des Luftschiffes „Graf Zeppelin" dar, die im kommenden Jahr unternommen werden soll. Die unter deutscher Führung stehende internationale Gesellschaft „Aeroarktik" hat hierfür in verschiedenen Fachkommissionen einen weitgespannten Aufgabenkreis ausgearbeitet, wobei wohl der meteorologischen Forschung die wichtigsten Fragen zufallen werden. Freilich hängt, wie E. v. DRYGALSKI (München) betonte, der Erfolg der Expedition in erster Linie von der technischen Leistungsfähigkeit des Luftschiffes ab. Aber die Tatsache, daß die Fahrt unter der bewährten Führung von H. ECKENER stattfinden soll, läßt erhoffen, daß die wissenschaftliche Forschung, die der Leitung von F. NANSEN unterstehen wird, die ihr gesteckten Ziele erreichen wird. — Der letzte Tag war in der Hauptsache schulgeographischen Fragen gewidmet.

In den Mittelpunkt der Tagung hatte der Zentralausschuß eine Reihe von Vorträgen unter dem obengenannten Sammelthema gerückt. Der Zusammenstellung dieser drei Stichwörter liegt die Erkenntnis der modernen Geographie zugrunde, daß die räumliche Verteilung der Siedlungen und die Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Siedlungsgebieten sich nicht aus den heutigen Verhältnissen erklären lassen. Diese Erscheinungen spiegeln vielmehr in vielen Zügen die Abhängigkeit von einer Urlandschaft wider, in der sie unter anderen Bedingungen des Klimas und der Vegetationsbedeckung entstanden. Die Probleme, die sich an diese Erkenntnis anschließen, stehen so sehr im Mittelpunkt des Interesses der wissenschaftlichen Geographie und haben so zahlreiche Berührungspunkte mit den benachbarten Naturwissenschaften, daß es berechtigt erscheinen mag, wenn über diesen Teil der Tagung hier eingehender berichtet wird.

R. GRADMANN (Erlangen) gab einen historischen Überblick über den bisherigen Weg der Forschung, die in wechselvoller Zusammenarbeit zwischen Pflanzengeographie, Geologie, Prähistorie und Siedlungsgeographie den Charakter der Urlandschaft von Mitteleuropa zu erkennen sucht. Vor kurzer Zeit schien dabei ein Endresultat erreicht, das die Befunde all der beteiligten Nachbarwissenschaften in Einklang brachte: Zwischen dem Ende der diluvialen Eiszeit und dem Beginn der Gegenwart schien auf Grund der Resultate der Moorforschung ein zweimaliger Wechsel zwischen mehr kontinentalem, trockenerem und mehr ozeanischem, feuchterem Klima bestanden zu haben. Es sind die von BLYTT und SERNANDER aufgestellten Perioden: Boreale, Atlantische, Subboreale und Subatlantische Zeit. Als Relikte der trockneren Zeiten waren in Mitteleuropa die Vorkommen einer Gruppe von Pflanzen mit heutiger südlich-kontinentaler Hauptverbreitung aufzufassen, die GRADMANN als „Steppenheide" bezeichnet hat. Die atlantische, feuchtere Zeit, für die eine starke Waldbedeckung anzunehmen war, erklärte den prähistorischen Hiatus im Jung-Paläolithikum und Frühneolithikum. Die darauffolgende Subboreale (Trocken-) Zeit aber schien den vollneolithischen Einwanderern den Weg geöffnet zu haben

für eine Besiedlung der gelichteten Landschaften, während die den ozeanischen Einflüssen stärker ausgesetzten und daher weiterhin bewaldeten Landschaften unbesiedelt blieben. So entstand vor allen Dingen in Süd- und Mitteldeutschland in Anlehnung an die Vielgestaltigkeit der Oberflächenformen ein wechselvolles Mosaik von gering bewaldeten, verhältnismäßig dicht besiedelten Gauen und nahezu unbesiedelten Waldlandschaften. Archäologisches Material bewies weiterhin, daß die damals geschaffene Siedlungsverteilung bis zum Beginn der historischen Zeit in ihren großen Zügen fortbestand. Danach haben wir also in der subborealen Zeit die Urlandschaft zu suchen, die für die Erklärung der heute herrschenden siedlungsgeographischen Verhältnisse heranzuziehen ist.

Inzwischen wurde in der Pollenanalyse ein neues, elegantes Forschungsmittel gefunden. Die Torfablagerungen stellen durch ihren Gehalt an Pflanzenpollen, die durch den Vorgang der Vertorfung wohl erhalten sind und mikroskopisch bestimmt werden können, ganze Archive zur Erforschung der Vegetationsgeschichte dar. Den Befunden, die diese naturwissenschaftlichen Urkunden liefern, kommt besondere Beweiskraft zu. Sie scheinen aber die bisherige Lehrmeinung nicht unwesentlich zu ändern. Es zeigt sich nämlich dabei, daß auf die Eiszeit eine Zeit der Vorherrschaft von Kiefer und Birke, darauf eine solche der Hasel, darauf eine solche der Eiche, schließlich der Buche und Tanne folgte, die zuletzt in vielen Gebieten von einer Zeit der Vorherrschaft der Fichte abgelöst wurde. Das deutet nicht mehr auf einen Wechsel von kontinentalen und ozeanischen Perioden hin, sondern vielmehr auf eine allmähliche Zunahme der Wärme und der Feuchtigkeit. Es scheint damit vor allen Dingen die atlantische Zeit wegzufallen. Die neolithischen Einwanderer wären danach gerade noch eingetroffen, ehe die zunehmende Feuchtigkeit zu einer allgemeinen Bewaldung des Landes führte. Dem Archäologen fällt damit der Grund für den Hiatus, der auf andere Weise erklärt werden müßte.

Zeigt es sich hier auch, daß noch offene Fragen in dieser Forschungsreihe bestehen, so bleibt doch die siedlungsgeographische Grundtatsache bestehen, daß der in Mitteleuropa einwandernde neolithische Mensch nicht etwa die fruchtbarsten, sondern die durch Klima und Bodenbeschaffenheit waldärmsten Gebiete zuerst besiedelt hat, die dann während der feuchten subatlantischen Zeit durch die landwirtschaftliche Bestellung vor der Bewaldung bewahrt blieben.

Zu dem Ergebnis, daß die Urlandschaft Mitteleuropas einen bunten Wechsel zwischen Siedlungsland und so gut wie unbesiedeltem Waldland aufwies, ist auch O. Schlüter (Halle) gekommen. Seiner historischen Arbeitsweise entsprechend geht er zurück bis zum Beginn unserer Zeitrechnung. Die Urlandschaft, die er zu erfassen sucht, ist also das Landschaftsbild jener Zeit. Sein Ziel ist es, diese Verhältnisse in möglichster Genauigkeit zu ermitteln und kartographisch darzustellen. Sein Vortrag war in erster Linie einer kritischen Besprechung der Methoden und Hilfsmittel gewidmet, die zu diesem Ziele führen können.

Ein wertvolles Forschungsmaterial bedeuten ältere Karten. Aber ihre Bedeutung für die gesamte Frage ist doch verhältnismäßig gering; denn ihnen können nur die letzten Wandlungen des Landschaftsbildes, etwa bis zum 16. Jahrhundert zurückgehend, entnommen werden. Historische Quellen, von denen man wohl zunächst Angaben über die Landschaft erwarten könnte, versagen meist, da keine genaue Umgrenzung der erwähnten Gebiete möglich ist. So spricht Strabo von gut bebauten Gebieten in Germanien und Caesar beruft sich auf die Angaben des Eratosthenes, daß sich im Unkreis des Hercynischen Waldes das beste Land befinde. Wir können vermuten, daß es sich um die mitteldeutschen Landstriche nördlich der Mittelgebirgsschwelle handle; aber beweisen läßt sich dies nicht. Besseren Aufschluß geben die Lokalnamen. Zunächst können die Flurnamen betrachtet werden, die z. B. in Mitteldeutschland sehr gut gesammelt sind. Von manchen Seiten werden sie für sehr alt gehalten, aber ihrem Charakter nach scheinen sie eher recht jung zu sein. Sie scheiden daher in der Regel als Beweismittel aus. Dagegen haben sich die Ortsnamen als zuverlässiges Material bewährt, sofern sie kritisch benutzt werden. Es gilt vor allen Dingen, ihr Alter zu bestimmen, wonach aber immer noch zu untersuchen ist, ob das Alter des Ortsnamens auch tatsächlich dasjenige der Siedlung ist. Zu all diesem tritt dann noch ergänzend hinzu das archäologische Fundmaterial. Es stellt positive Anzeichen für das Vorhandensein von Besiedlung dar und ist dadurch besonders zuverlässig; aber es muß stets lückenhaft bleiben, und nicht immer ist es leicht, die Verbindung der Fundpunkte zu den besiedelten Flächen zu finden. Endlich kann man auch noch als indirekten Beweis die Verbreitung der Steppenheide-Genossenschaft heranziehen, wie das Gradmann tut.

Die Lebensarbeit Schlüters zielt bewußt auf eine Karte der Urlandschaft Deutschlands hin. Als das Ergebnis seiner eigenen und fremder, in seinem Geiste geführter Untersuchungen legte er neben einer Anzahl Einzelkarten eine Karte von Deutschland (1:1500000) vor. Zwar ist sie in einzelnen Stellen noch unvollendet, aber die Vorarbeiten, die auch in diesen Teilen bereits vorliegen, lassen ihre nicht allzu ferne Vollendung erhoffen.

Daß aber weiterhin an diesen Problemen gearbeitet werden wird, zeigten die Vorträge, die sich an die Ausführungen der beiden Hauptredner des Tages anschlossen. Schon Gradmann hatte erwähnt, daß im atlantischen Gebiet die Verhältnisse grundsätzlich andere sind als im kontinentalen Binnenland. Im Küstenstreifen, wo das Meer die wichtigste Nahrungsquelle darstellt, unterliegt die Besiedlung anderen Gesetzen als in dem hauptsächlich auf Ackerbau angewiesenen Binnenland. Hier sind auch die Flächen der atlantischen Heiden besiedlungsfähig. Das hierdurch bedingte atlantische Siedlungsgebiet steht dem kontinentalen, auf steppenartigen Landschaften beruhenden Siedlungsgebiet des Binnenlandes gegenüber. Die Probleme, die das erstere bietet, rollte H. Dörries (Göttingen) an Hand einer sachkundig kritischen Besprechung des aus Nordwesteuropa vorhandenen klimatologischen und bodenkundlichen Quellenmaterials programmatisch auf.

F. Walter (Bochum) hat die Abhängigkeit der Bodenbewirtschaftung von den natürlichen Faktoren in Westfalen und Sachsen untersucht. Er glaubt in der Verteilung der heutigen Nutzpflanzen eine Nachwirkung der ehemaligen Verteilung von Anbauflächen und ungenutztem Land zu erkennen, ein Befund, den er an einer Fülle von Einzelkarten darlegte. Sollte sich diese Ansicht bewahrheiten, so wäre darin ein weiteres Material zur Rekonstruktion der Urlandschaft gefunden, das gerade in solchen Gegenden herangezogen werden könnte, wo andere Zeugen, wie ursprüngliche Vegetation und prähistorische Funde, infolge der starken Bodennutzung zerstört sind. Otto Berninger.

Zuschriften.

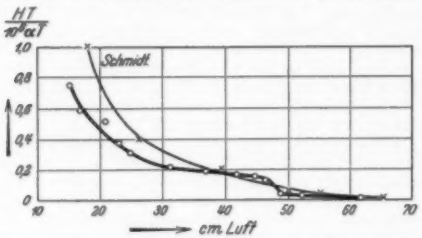
Der Herausgeber bittet, 1. im Manuskript der *Zuschriften* oder in einem Begleitschreiben die Notwendigkeit einer raschen Veröffentlichung an dieser Stelle zu *begründen*, 2. die Mitteilungen auf einen Umfang von *höchstens* einer Druckspalte zu beschränken. Bei längeren Mitteilungen muß der Verfasser mit Ablehnung oder mit Veröffentlichung nach längerer Zeit rechnen.

Für die Zuschriften hält sich der Herausgeber nicht für verantwortlich.

Nachweis von Atomtrümmern aus Aluminium mit dem Hoffmannschen Elektrometer.

Von G. HOFFMANN und dem Verfasser ist eine Methode zum Nachweis von Atomtrümmern mit Hilfe des Duantenelektrometers ausgearbeitet worden[1]. Im folgenden soll über die mit dieser Methode erhaltenen Resultate bei Zertrümmerungsversuchen an Aluminium mit Polonium als α-Strahler kurz berichtet werden.

Es wurden die aus einer Aluminiumfolie von 30 μ Dicke in Richtung der Primärstrahlung ausgelösten H-Teilchen untersucht. In der Figur sind die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Absorptionen dargestellt. Als Ordinaten wurden die auf den ganzen



Absorptionskurve von H-Teilchen aus Aluminium.

Raumwinkel umgerechneten Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen aufgetragen, als Abscissen die Dicken der von ihnen durchlaufenen Absorptionsfolien, umgerechnet in Zentimeter Luft von 0° und 760 mm. Wie man sieht, tritt eine große Zahl von H-Teilchen kurzer Reichweiten bis zu etwa 30 cm auf, eine 2. Gruppe von Teilchen mit Reichweiten bis zu etwa 47 cm und schließlich eine geringe Anzahl von Teilchen mit Reichweiten von über 60 cm. Bei 62 cm Absorption beträgt die Ausbeute nur noch 0,01. In die Figur sind die von E. A. W. SCHMIDT[2] erhaltenen Werte mit eingezeichnet. Die Übereinstimmung bezüglich der Reichweite der H-Teilchen und bezüglich der Ausbeuten ist eine recht gute. Bei unseren Messungen kommen namentlich bei höheren Absorptionen mehr Feinheiten im Verlauf der Absorptionskurve zum Vorschein. Der Fehler der einzelnen Meßpunkte liegt etwas unterhalb 10%.

Halle, Institut für Experimentalphysik der Universität, den 27. Juni 1929. H. POSE.

Zum Translationsgitter der Hydratcellulose.

(2. vorläufige Mitteilung.)

In einer vorangegangenen Notiz[3] wurde eine neue Bestimmung der Achsen und Winkel des Elementarkörpers von Hydratcellulose mitgeteilt. Gleichzeitig wurde ein mit Hilfe der Fokussierungsmethode neu gefundener Interferenzpunkt diskutiert, der sich zwar in das monochromatische Diagramm einordnen ließ, bei dem aber der Verdacht bestand, daß es sich um keinen reellen Effekt, sondern um eine Verunreinigung der Substanz oder der Strahlung handelt. Durch eingehende Untersuchungen von A. BURGENI und O. KRATKY konnte inzwischen der dort zur Diskusison gestellte Interferenzpunkt geklärt werden; Aufnahmen mit monochromatischer Strahlung, die BURGENI im Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie[1] durchgeführt hat, haben gezeigt, daß dieser Punkt durch die Bremsstrahlung zustandegekommen war, also nicht zum monochromatischen Diagramm der Cellulose gehört. Zur Vermeidung von Irrtümern muß daher ausdrücklich davor gewarnt werden, die Fokussierungsmethode anders als bei monochromatischer Strahlung zu benutzen.

Nach obiger Klärung des Interferenzpunktes wurden die in der vorangegangenen Notiz aufgeführten Angaben bezüglich des Elementarkörpers bestätigt und noch dahingehend verschärft, daß die Basis des Elementarkörpers zentriert ist. Wir möchten aber ausdrücklich bemerken, daß dieser Elementarkörper noch an den Röntgenogrammen anderer Deformationsstrukturen geprüft werden muß, ehe er als experimentell gesichert angesehen werden kann.

Eine ausführliche Mitteilung der Untersuchungen ist in der Z. physik. Chem. im Druck.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, den 30. Juni 1921. K. WEISSENBERG.

Über die Pyrophosphatfraktion im Muskel.

Die im quergestreiften Muskel in größerer Menge vorkommende, in heißer Säure sowie fermentativ in Bicarbonatlösung bei 37° leicht aufspaltbare Phosphorverbindung war als Pyrophosphat isoliert worden[2]. Die frühere Annahme, daß dieses Pyrophosphat im Muskel größtenteils adsorptiv und nicht chemisch gebunden sei, ist jedoch nicht aufrechtzuerhalten, da jetzt die Isolierung einer Verbindung gelungen ist, die bei der neutralen Hydrolyse ihres Bariumsalzes in Pyrophosphorsäure und Adenosinphosphorsäure (Adenylsäure) zerfällt. Die Adenylsäure war bereits im Blute der höheren Tiere von HOFFMAN[3] und im Muskel von G. EMBDEN und ZIMMERMANN[4] aufgefunden. Bei der Spaltung der von mir isolierten Adenylpyrophosphorsäure durch kurzes Erhitzen in heißen verdünnten Säuren werden 2 Mol. o-Phosphorsäure und je 1 Mol. Adenin und Pentose- (Ribose-) Phosphorsäure erhalten. Die obengenannte Hydrolyse des in Wasser sehr schwer löslichen Ba-Salzes in neutraler oder schwach ammoniakalischer Suspension verläuft schon langsam bei Zimmertemperatur und wird mit sinkender $[H^+]$ beschleunigt.

---

[1] Z. Physik im Druck.
[2] Z. Physik **42**, 721 (1927).
[3] K. WEISSENBERG, Naturwiss. **17**, 181 (1929).

[1] Den Herren K. H. MEYER, H. MARK und G. v. SUSISCH möchten wir auch an dieser Stelle für ihre freundliche Unterstützung, die sie uns dabei gewährt haben, unseren besten Dank sagen.
[2] K. LOHMANN, Naturw. **16**, 298 (1928) — Biochem. Z. **202**, 466; **203**, 164, 172 (1928).
[3] HOFFMAN, J. of biol. Chem. **63**, 675 (1925).
[4] G. EMBDEN und M. ZIMMERMANN, Hoppe-Seylers Z. **167**, 137 (1927).

Die Pyrophosphatfraktion im Muskel sowie in anderen Zellen kann durch die Löslichkeit des Alkalisalzes sowie die Unlöslichkeit des Ba-Salzes in saurem verdünntem Alkohol und durch das Verhältnis von 2:1 für das leicht und schwer hydrolysierbare P charakterisiert bzw. bestimmt werden. Die Auffindung dieser Verbindung ist im Einklang mit dem Befund von DAVENPORT und SACKS[1], daß in enteiweißten Extrakten von frischer Muskulatur nicht die von diesen Autoren entdeckte Farbreaktion der anorganischen Pyrophosphorsäure auftritt.

Von EMBDEN[2] sowie PARNAS[3] ist gezeigt worden, daß der Adeninrest bei der Muskeltätigkeit und durch fermentative Einwirkung in wässeriger Lösung unter Ammoniakabspaltung zum Hypoxanthinrest hydrolysiert wird, nach EMBDEN in der Form von Muskeladenylsäure zu Inosinsäure. Wässeriger Muskelextrakt wirkt auf die Adenylpyrophosphorsäure unter Abspaltung von 2 Mol. o-Phosphorsäure und 1 Mol. NH_3 ($= {}^1/_5$ des gesamten in der Verbindung vorhandenen N) ein. Die beiden Vorgänge brauchen aber nicht synchron zu verlaufen. Meine Untersuchungen ergeben ferner, daß das in frischen Muskeln vorhandene säurelösliche Adenin zum ganz überwiegenden Teil in der Pyrophosphatfraktion vorliegt.

In früheren Untersuchungen von MEYERHOF, LOHMANN und MEYER[4] war gefunden, daß die Milchsäurebildung durch weitgehend gereinigtes Ferment neben dem Zusatz von Glykogen, Phosphat und Koferment noch eines Komplements bedarf, das in autolysiertem Muskelextrakt nicht mehr vorhanden ist, aus frischer Muskulatur jedoch in der Form eines schwer löslichen Bariumsalzes isoliert werden konnte. (Dies Komplement, das für die Spaltung *aller* Kohlehydrate erforderlich ist, ist nicht zu verwechseln mit dem spezifischen kinaseähnlichen Aktivator, der, aus autolysierter Hefe gewonnen, die sonst schwer angreifbaren gärfähigen *Hexosen* zu enzymatischer Milchsäurebildung befähigt.) Als dieses von uns lange gesuchte Komplement wirkt nun, wie zusammen mit O. MEYERHOF festgestellt wurde, die Adenylpyrophosphorsäure. Auch die freie Muskeladenylsäure, nicht aber die aus Hefenucleinsäure gewonnene Adenylsäure, übt, wenn auch in geringerem Maße, diesen Effekt aus. Es ist bemerkenswert, daß die analoge aus Hefe isolierte Pyrophosphatverbindung, die wahrscheinlich mit der Adenylpyrophosphorsäure aus Frosch- und Kaninchenmuskeln identisch ist, die Milchsäurebildung in gereinigter, komplementfreier aber kofermenthaltiger Muskelfermentlösung ebenfalls auszulösen vermag. Ebenso ergänzt die Adenylpyrophosphorsäure oder die Muskeladenylsäure bzw. die analogen Verbindungen aus Hefe das Gärungssystem ausgewaschener Trockenhefe mit gereinigter Kozymase, wobei der Hauptunterschied nur der ist, daß die Hefepräparate keine oder nur eine geringe Ammoniakabspaltung aus diesen Nucleotidverbindungen veranlassen, und infolgedessen das Zymasesystem der Hefe erheblich stabiler ist als das des Muskels.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, Abteilung MEYERHOF, den 1. Juli 1929. K. LOHMANN.

[1] DAVENPORT u. SACKS, J. of biol. Chem. **81**, 469 (1929).
[2] G. EMBDEN und Mitarbeiter, Hoppe-Seylers Z. **179**, 149–320 (1928).
[3] J. K. PARNAS, Biochem. Z. **206**, 16 (1929).
[4] Vgl. K. MEYER, Biochem. Z. **193**, 139 (1928), insbesondere S. 140. Der in dieser Arbeit erwähnte Befund ist inzwischen von EULER und Mitarbeitern bestätigt worden. Sv. Kemisk. Tidsskr. **40**, 99, 100 (1928) — Hoppe-Seylers Z. **177**, 170 (1928).

Der Ramaneffekt in Wasser.

Über den Ramaneffekt an Wasser liegen eine ganze Anzahl von Beobachtungen vor; für die Lage der für Wasser charakteristischen breiten und diffusen Bande geben (in Wellenzahlen $\nu' = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1}) z. B. an: RAMAKRISHNA RAO[1] 3280 cm^{-1} als Mittel aus Beobachtungen an Wasser und Eis; A. CARRELLI, P. PRINGSHEIM, B. ROSEN[2] 3450 cm^{-1} bei einer ungefähren Breite von 280 cm^{-1}; S. VENKATESWARAN und A. KARL[3] 3330 cm^{-1}; G. J. POKROWSKI[4] 3290 cm^{-1}. Von den nicht ganz verständlichen Angaben E. H. L. MEYERS[5] wurde abgesehen. Als Mittel folgt: 3338 cm^{-1}.

Wir haben die Beobachtung mit unserer a. a. O.[6] beschriebenen Apparatur wiederholt und erhielten an dreimal (darunter zweimal über $KMnO_4$) destilliertem Wasser bei 22° C, 0,03 mm Spaltbreite und 7 Stunden Expositionszeit ein fast untergrundfreies Spektrum, in welchem bei $\nu'_1 = 23990$, 21370, 19420 je eine breite, diffuse und *deutlich als doppelt erkennbare* Bande auftrat. Ihre Ausmessung erfolgte so, daß an den nur mit freiem Auge ungefähr abschätzbaren Stellen maximaler Intensität eine Marke gemacht und der Abstand dieser Marken von den Bezugslinien unter dem Mikroskop ausgemessen wurde; natürlich wird dabei auch nicht annähernd die sonst bei der Ausmessung von Linien mögliche Genauigkeit erreicht.

Bezogen auf die Hg-Linien $\nu'_1 = 27388$ (q), $\nu'_1 = 24705$ (k) und 22938 (e) ergeben sich die folgenden Frequenzverschiebungen:

Primärlinie	q	k	e	Mittel $\nu'_{1,2}$	Mittel $\bar{\nu}'$
Verschiebung um . . .	3322	3252	3399	3324	3419
	3485	3425	3628	3513	

Unser Mittelwert liegt etwas höher als das Mittel aus den Angaben der anderen Autoren, stimmt aber innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Wert von CARELLI-PRINGSHEIM-ROSEN (s. oben) überein.

Ein einzelnes an Sauerstoff gebundenes H-Atom würde eine Frequenz

$$\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

aufweisen, wenn

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (m_1 = 1,\ m_2 = 16)$$

und $f \cdot x$ die im Falle einer Elongation x rücktreibende Kraft ist. Ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes H-Atom habe analog die Frequenz

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_0}{\mu_0}};$$

im Falle einer aromatischen C-H-Bindung hat die dem ω_0 entsprechende Ramanlinie die Wellenzahl 3050 cm^{-1}. Setzt man f proportional der in cal/Mol gemessenen Spaltungsarbeit A, die für eine aromatische C-H-Bindung den Wert $A_0 = 101$ cal/Mol besitzt, so folgt:

$$\bar{\nu}' = \nu_0 \cdots \sqrt{\frac{\mu_0}{A_0}} \cdot \sqrt{\frac{A}{\mu}} = 291{,}5\sqrt{\frac{A}{\mu}}.$$

[1] RAMAKRISHNA RAO, Ind. J. of Phys. **3**, 123 (1928).
[2] A. CARELLI, P. PRINGSHEIM und P. ROSEN, Z. f. Phys. **51**, 511 (1928).
[3] S. VENKATESWARAN und A. KARL, Z. physik. Chem. **1**, 466 (1928).
[4] G. J. POKROWSKI, Z. Physik. **52**, 448 (1928).
[5] E. H. L. MEYER, Physik. Z. **30**, 170 (1929).
[6] Vgl. z. B. A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. **30**, 384 (1929).

Aus dem Mittelwert $\bar{\nu}' = 3419$ berechnet sich daraus die für die O-H-Bindung nötige Spaltungsarbeit zu $A = 129$ cal/Mol, während GRIMM (Handb. d. Phys. **24**, 537) 120, SWIETOSLAWSKI (Handb. d. allg. Chemie **7**, 230) 147 cal/Mol angibt.

Faßt man ferner das Molekül H-O-H in erster Näherung als gestreckt auf und berechnet man die Koppelungsschwingung eines solchen symmetrischen Modells, so ergeben sich die Frequenzen:

$$\nu'_{1,2} = \bar{\nu}' \sqrt{1 \pm \frac{m_1}{m_1 + m_2}}.$$

Mit $m_1 = 1$, $m_2 = 16$, $\bar{\nu}' = 3419$ erhält man $\nu'_1 = 3515$, $\nu'_2 = 3312\ \mathrm{cm}^{-1}$, was mit der (sehr wenig genauen) Beobachtung vollkommen übereinstimmt.

In ähnlicher Weise konnten wir die in Benzol auftretende „aliphatische" C-H-Frequenz bei $\nu' = 2940\ \mathrm{cm}^{-1}$ auf die vermutliche Äußerung einer Symmetrieschwingung zurückführen. Wir verweisen diesbezüglich sowie bez. einer Reihe anderer Ergebnisse auf unsere ausführlichen Mitteilungen in den Berichten (IIa) der Wiener Akademie bzw. in den Mh. f. Chem. **1929**.

Graz, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, den 1. Juli 1929.

A. DADIEU. K. W. F. KOHLRAUSCH.

Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten.

Ameranthropoides, der angebliche Anthropoide Südamerikas. Vor kurzem tauchte in Zeitungen die Nachricht von der Entdeckung eines großen rezenten Anthropoiden in Südamerika auf, eine Meldung, die nach all unseren Kenntnissen über die Entwicklung des Primatenstammes sehr wenig glaubwürdig erschien. (Es sei daran erinnert, daß die Skepsis, die man seinerzeit dem fossilen Anthropoiden Nordamerikas, Hesperopithecus haraldcocki Osborn, entgegenbrachte, sich nach den neueren Ausgrabungen als berechtigt erwies; höchstwahrscheinlich handelt es sich bei Hesperopithecus um keinen Primaten, sondern um Überreste des Huftieres Prosthennops.) Über den südamerikanischen Anthropoiden liegen nun genügende Berichte vor, so von G. MONTANDON: „Un singe anthropoïde actuel en Amérique" und von L. JOLEAUD: Remarques sur l'évolution des Primates sud-américains à propos du grand Singe du Venezuela; beide in der Revue Scientifique vom 11. Mai 1929 erschienen. Der Sachverhalt ist folgender. Im Grenzgebiet zwischen Kolumbien und Venezuela und zwar an einem Zufluß des Rio Tarra (Nebenfluß des Catatumbo) traf der Geologe F. DE LOYS auf ein Paar großer, schwanzloser Affen, die beim Anblick des Menschen mit Zweigen und dem in die Hände entleerten Kot warfen. Das Weibchen, das 1,57 m hoch war, wurde getötet und photographiert, der Schädel, der 32 Zähne enthielt, wurde präpariert, ging aber während der weiteren Expedition verloren. So ist die einzige Unterlage für die Beurteilung dieses Tieres die Photographie. Diese zeigt einen auf den ersten Blick anscheinend menschenähnlichen Affen. Der Kopf ist gerundet, das Gesicht offenbar mit sehr wenig vorspringender Schnauzenpartie, wenig behaart, die Stirn oberhalb der großen Augen deutlich ausgeprägt, die Nasenlöcher stehen aber wie bei den Neuweltaffen weit auseinander. Der Rumpf ist ziemlich schlank, die Extremitäten sehr lang, die Hand mit ganz reduzierten Daumen, die Füße mit langen, eingekrümmten Zehen und weit zurückgerückter, opponierbarer großer Zehe. Das Haarkleid ist ziemlich lang. Auffällig ist die mächtig entwickelte Clitoris. G. MONTANDON benennt diese neue Affenart *Ameranthropoides loysi* und gibt über ihre Stellung ein sehr merkwürdiges Urteil ab. Er betrachtet sie als ein Beweisstück für seine Theorie der Hologenese, nach der Anthropoiden und Menschen überall auf der ganzen Erde unabhängig voneinander entstanden sein sollen; hier läge nun der Anthropoide Amerikas vor. Glücklicherweise bietet JOLEAUD in seiner unmittelbar folgenden Arbeit eine sachgemäße Erörterung des Falles. Er weist auf die unbestreitbaren Ähnlichkeiten hin, die *Ameranthropoides* mit dem Neuweltaffen *Ateles* besitzt. Besonders beweisend ist, abgesehen von der ganz offenbar platyrrhinen Nase und den Extremitäten, die mächtige Clitoris, die auch für Ateles charakteristisch ist. Ferner ist auch von Ateles Werfen mit Zweigen und mit Kot bekannt. Der Zahnzahl 32 allein kann keine große Bedeutung beigemessen werden, da nicht bekannt ist, ob die Zahnformel $2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3$ wie bei Altweltaffen oder $2 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 2$ wie bei den amerikanischen Hapaliden lautete. Auch bei *Ateles* zeigt übrigens der 3. Molar deutliche Reduktionserscheinungen. Von *Ateles* selbst unterscheidet sich der neue Affe durch bedeutendere Größe, reduzierten oder fehlenden Schwanz und anscheinend relativ größeren Hirnschädel. Demnach handelt es sich offenbar um keinen Anthropoiden, sondern nur um ein neues Genus der Neuweltaffen, das durch stärkere Entwicklung des Hirnschädels und die Schwanzreduktion einige äußere Ähnlichkeiten mit Anthropoiden aufweist, Ähnlichkeiten, die aber keineswegs genügen, irgendeine Verwandtschaft mit diesen zu konstruieren oder gar das Tier als Anthropoiden zu bezeichnen.

A. REMANE.

Magnesiumfarben. Vor 30 Jahren hat FORMANEK die Entdeckung gemacht, daß Alkanna-Tinktur-Extrakt aus Asperiofoliacea tinctoria — nicht zu verwechseln mit dem aus der sog. unechten Alkanna-Wurzel, die den bekannten Henna-Farbstoff liefert — mit verschiedenen Metallen, darunter auch Magnesium, charakteristische Färbungen ergibt. Da man als färbendes Prinzip Oxyanthrachinone vermutete, haben F. HAHN und H. MEYER[1] Versuche mit solchen Verbindungen angestellt und gefunden, daß das 1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon das Magnesiumion kornblumenblau so intensiv färbt, daß man damit noch 1 Mikrogramm Mg in 1 ccm Lösung nachweisen kann. Eine hellblaue Magnesiumfarbe liefert der Azofarbstoff o,p-Dihydroxy-azo-p-Nitrobenzol, wie vor kurzem in Japan entdeckt worden ist[2]. Die für Magnesium charakteristischen Färbungen werden zwar vorerst nur für qualitative und titrimetrische Analysen benutzt, doch ist nicht ausgeschlossen, daß auch die Magnesiumfarben als solche noch eine Bedeutung erlangen werden. Für die Technik, und zwar für die Industrie der Leichtmetallegierungen, ist aber besonders wichtig, daß es mit Hilfe der neuen analytischen Methoden leicht und schnell gelingt, kleine und kleinste Mengen Magnesium festzustellen, die ja heute in den Leichtmetallen eine Rolle spielen.

H. PINCASS.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1394 (1924); **60**, 975 (1927).

[2] J. amer. chem. Soc. **51**, 1456 (Mai 1929).

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.